

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE  
LIGAS CoFe

Paulo Pureur Neto

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Delmar E. Brandão, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em complementação aos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

\* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico (BNDE) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS)

Porto Alegre  
1978

## AGRADEÇO

ao Prof. Delmar E. Brandão, a quem devo minha iniciação na pesquisa científica, pela orientação e o apoio recebidos durante a realização deste trabalho;

ao Prof. Julio V. Kunzler, pela inestimável colaboração nas tarefas de laboratório;

ao Prof. Wido H. Schreiner, pelo incentivo e proveitosas discussões e

a Maria Cecilia do Amaral pela dedicação com que datilografou os manuscritos.

## RESUMO

A resistividade elétrica de ligas CoFe, onde a concentração de ferro varia de 0 a 10 at%, foi medida no intervalo de temperatura entre 4°K e 300°K. Os resultados permitiram separar as ligas em diluídas e concentradas. Para as ligas diluídas interpretou-se os desvios da regra de Matthiessen em termos de um modelo de condução por duas bandas acopladas. Nas amostras concentradas, os efeitos de transições de fase estruturais tornam a resistividade elétrica em função complicada da temperatura e da concentração.

## ABSTRACT

The electric resistivity measurements on CoFe alloys have been performed as a function of temperature in the interval  $4 < T < 300^{\circ}\text{K}$ , and iron concentration  $0 < c < 10 \text{ at}\%$ . The deviations from Matthiessen's rule for up to 4 at% Fe was possible to interpret in terms of a coupled two band conduction model. The electric resistivity of the high iron concentration alloys ( $c > 4 \text{ at}\% \text{ Fe}$ ) has been proved to be an involved function of the temperature and concentration, due to phase transition effects.

## Í N D I C E

INTRODUÇÃO	.1
I - A TEORIA DO TRANSPORTE	
1. Introdução	.3
2. A Equação de Boltzmann	.7
3. A Aproximação do Tempo de Relaxação	.12
4. A Formulação Geral da Condutividade Elétrica na Aproximação do Tempo de Relaxação	.18
5. O Método Variacional	.24
6. Formulação Termodinâmica do Princípio Variacional. Fórmula para a Condutividade Elétrica	.30
II - RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM METAIS	
7. Introdução	.34
8. A Regra de Matthiessen	.35
9. A Resistividade Residual	.39
10. Resistividade da Rede; a Teoria de Bloch	.46
11. A Resistividade Elétrica dos Metais de Transição	.52
12. Espalhamento Elétron-Elétron	.63
III - DESVIOS DA REGRA DE MATTHIESSEN	
13. Causas de DRM	.65
14. Espalhamento Anisotrópico. O Modelo de Duas Bandas	.68
15. Ligas Ferromagnéticas. Condução por Duas Correntes	.72
IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
16. Generalidades	.83
17. Preparo de Amostras	.85

18. Equipamento de Medida da Resistividade	.87
19. Resultados Experimentais	.90
V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
20. Medidas em Cobalto	.99
21. Estudos Anteriores em CoFe	.110
22. Resistividade Residual	.114
23. Resistividade Dependente de Temperatura nas Ligas Diluídas	.121
24. Resistividade Dependente de Temperatura nas Ligas Concentradas	.131
CONCLUSÕES	.137
APÊNDICE I	.139
APÊNDICE II	.141
APÊNDICE III	.143
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	.145

## INTRODUÇÃO

O estudo da resistividade elétrica em ligas binárias substitucionais de metais de transição, especialmente os ferromagnéticos, é um assunto atual.

Nas ligas diluídas, os trabalhos publicados estão ligados, principalmente, a modelos de condução por duas bandas acopladas, ao passo que medidas em ligas concentradas interessam ao desenvolvimento de teorias recentes, que visam explicar as propriedades eletrônicas destes materiais.

Neste trabalho estuda-se o sistema cobalto-ferro, no intervalo de concentração de Fe entre 0 e 10 átomos%. Esta liga foi medida, em trabalhos anteriores, apenas no limite diluído, até a concentração máxima de 1 átomo% de Fe. No entanto, o sistema apresenta transição de fase estrutural na região de concentração de ferro estudada e isto acarreta, naturalmente, o surgimento de dificuldades tanto de ordem experimental quanto teórica.

A variedade de fenômenos conectados com a resistividade elétrica do CoFe produziu, como consequência, uma valorização dos capítulos iniciais desta dissertação, tornando-os, quase, também em objeto do trabalho.

Assim, no capítulo I apresenta-se uma revisão da teoria do transporte fundamentada na equação de Boltzmann, sempre mantendo o enfoque na resistividade.

No capítulo II discute-se os principais mecanismos de espalhamento dos elétrons de condução em sólidos, ao mesmo tempo em que se esboça algumas teorias, já clássicas, sobre a resistência elétrica nos metais e ligas, especialmente de transição.

O capítulo III trata do desvio da regra de Matthiessen num modelo de espalhamento anisotrópico em duas bandas de condução. Ressalta-se o modelo de duas correntes de Campbell [19].

O capítulo IV descreve o procedimento experimental e, finalmente, o capítulo V contém a discussão a respeito dos resultados obtidos, tanto nas ligas diluídas como nas concentradas.

## I - A TEORIA DO TRANSPORTE

1. Introdução

Consideráveis esforços teóricos têm sido envidados nos últimos anos visando a formulação de uma teoria quântica de transporte. No entanto, a teoria semiclássica baseada na equação de transporte de Boltzmann constitui uma excelente aproximação e é ainda largamente utilizada pelos investigadores que trabalham no campo dos fenômenos de condução. Ademais, a teoria semiclássica possui a grande virtude de levar a interpretações físicas diretas e vívidas.

Neste capítulo, primeiramente, deriva-se a equação de Boltzmann e, depois, supondo várias circunstâncias simplificadas, obtém-se fórmulas para a condutividade elétrica.

A condutividade elétrica  $\sigma$  é uma característica de um material que conecta a densidade de corrente elétrica  $\vec{J}$  com o campo elétrico aplicado  $\vec{E}$  (lei de Ohm)

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.1)$$

Da mesma maneira, a condutividade térmica  $\lambda$  relaciona a densidade de corrente de calor  $\vec{Q}$  com a variação de temperatura, ou seja

$$\vec{Q} = -\lambda \nabla T \quad (1.2)$$

Em lugar da condutividade, muitas vezes, usa-se o seu



recíproco: a resistividade.

Numa visão microscópica, a corrente elétrica é produzida pelo movimento de partículas carregadas num campo externo, e a corrente de calor pelo deslocamento da energia portada pelas partículas. Num caso tem-se transporte de carga e, noutro, transporte de energia.

Cada partícula contribui para a corrente elétrica total com o produto de sua carga  $q$  e velocidade  $\vec{v}$ . A densidade de corrente total é obtida multiplicando-se esta contribuição pelo número de partículas por unidade de volume,  $n(\vec{v}) d^3v$ , que possuem a velocidade  $\vec{v}$  e integrando-se em todas as velocidades:

$$\vec{J} = \int q\vec{v}n(\vec{v}) d^3v \quad (1.3)$$

Em sólidos, os portadores de carga são os elétrons e, neste caso, seus movimentos são governados de um lado pelo campo externo e, de outro, pelo campo cristalino. No sentido de aproximação adiabática, o campo cristalino provém do potencial periódico das partículas da rede em repouso e do efeito das vibrações de rede. São as perturbações à periodicidade do sistema que causam resistência ao movimento eletrônico.

Os elétrons de valência em alguns sólidos comportam-se de modo algo similar a elétrons livres. O tratamento de elétrons quase-livres permite não somente obter-se muitas propriedades de equilíbrio mas encontra-se também que, mesmo sob a influência de campos externos, ele fornece bons resultados. Pode-se demonstrar que a velocidade do elétron no cristal é  $\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}}$  e a razão de

variação do momentum é  $\hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$ , onde  $\epsilon$  é a energia.

Então, os elétrons quase-livres são visualizados como um gás de partículas que satisfazem a estatística de Fermi e no qual as colisões entre partículas podem ser desprezadas até um alto grau de aproximação. Pode-se assim, usar os métodos da teoria cinética dos gases para estudar os processos de condução. A principal diferença, além do uso de estatística quântica, reside no fato de que os processos de espalhamento que levam ao estado estacionário, originam-se principalmente do movimento ou irregularidades da rede e não, como num gás, das colisões entre as partículas.

Descreve-se o conjunto de elétrons de condução por meio de uma função de distribuição  $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$  definida de tal modo que o número de elétrons num elemento hexadimensional de volume  $d\vec{k} d\vec{r}$  num tempo  $t$  seja dado por

$$f(\vec{k}, \vec{r}, t) d\vec{k} d\vec{r}$$

No equilíbrio,  $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$  depende somente da energia e reduz-se à distribuição de Fermi  $f_0(\epsilon)$ .

Em princípio, as propriedades eletrônicas de um condutor ficam completamente especificadas sendo  $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$  conhecida. Por exemplo, um elétron no estado  $\vec{k}$  contribui para a corrente elétrica de uma quantidade que é o produto da carga eletrônica por sua velocidade  $\vec{v}_{\vec{k}}$ . Assim, a densidade de corrente elétrica fica dada por

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = e \int \vec{v}_{\vec{k}} f(\vec{k}, \vec{r}, t) d\vec{k} \quad (1.4)$$

Formalmente, então, o problema central é o de encontrar a função de distribuição correta sob certas condições de contorno específicas.

A funcionalidade de  $f$  com o número de onda e com a posição parece contraditória, já que os estados de Bloch que descrevem o elétron no condutor não são localizados e, portanto, não se pode determinar a posição da partícula se o número de onda é conhecido exatamente. É necessário, então, sacrificar-se alguma precisão na determinação de  $\vec{k}$ .

Convém ainda lembrar que as relações (1.1) e (1.2) são válidas somente em meios uniformes e isotrópicos nos quais a corrente e o campo externo tem a mesma direção. Nos sólidos, em geral, este não é o caso devido à anisotropia cristalina. Em lugar de (1.1) tem-se a relação tensorial

$$J_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j \quad (1.5)$$

entre as componentes de  $\vec{J}$  e  $\vec{E}$ , onde a condutividade é descrita pelo tensor  $\sigma_{ij}$ . Em geral, ignora-se esta complicação, até mesmo pelo fato de que na maior parte das vezes trata-se com cristais cúbicos cujo comportamento é muito similar ao de um meio isotrópico e para os quais pode-se mostrar, invocando argumentos de simetria, que

$$\sigma_{ij} = \delta_{ij} \sigma_{ij} \quad (1.6)$$

É preciso também ressaltar que a relação linear entre corrente e campo (lei de Ohm) não é óbvia. Na verdade, ela se ve

rifica apenas se a energia eletrônica ou o campo externo não forem muito grandes.

## 2. A Equação de Boltzmann

Passa-se então a estudar a função de distribuição  $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$  que mede a concentração local de elétrons no estado  $\vec{k}$  na vizinhança do ponto  $\vec{r}$  no espaço.

Os elétrons que, num determinado tempo  $t$ , estão no elemento de volume  $d\vec{k} d\vec{r}$  podem deixá-lo por três tipos de efeito.

(I) Um elétron pode deixar a região  $\vec{r}$  em virtude de sua velocidade  $\vec{v}(\vec{k})$ . Num intervalo  $t$ , os elétrons no estado  $\vec{k}$  movem-se numa distância  $t\vec{v}(\vec{k})$ . De acordo com o teorema de Liouville no espaço de fases, o número de portadores na vizinhança de  $\vec{r}$  no tempo  $t$  é igual ao número deles na vizinhança de  $\vec{r} - t\vec{v}(\vec{k})$  no tempo  $t = 0$ :

$$f(\vec{k}, \vec{r}, t) = f(\vec{k}, \vec{r} - t\vec{v}(\vec{k}), 0) \quad (2.1)$$

Isto significa que a razão de variação de  $f$  devido a difusão é

$$\left. \frac{\partial f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial t} \right]_{\text{dif}} = - \vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial \vec{r}} \quad (2.2)$$

A variação espacial de  $f$  pode ser atribuída somente à variação em temperatura, o que fornece

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial f}{\partial T} \nabla T \quad (2.3)$$

(II) O elétron pode deixar o elemento  $d\vec{k}$  centrado em  $\vec{k}$  devido a sua aceleração  $\hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$  causada por um campo de força aplicado externamente. Pode-se tomar  $\frac{d\vec{k}}{dt}$  como a velocidade do elétron no espaço- $\vec{k}$  e assim, por analogia com (2.1), tem-se

$$f(\vec{k}, \vec{r}, t) = f\left(\vec{k} - \frac{d\vec{k}}{dt} t, \vec{r}, 0\right) \quad (2.4)$$

e a distribuição varia, devido aos campos externos, como

$$\left. \frac{\partial f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial t} \right]_{\text{campos}} = - \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \frac{\partial f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial \vec{k}} \quad (2.5)$$

Segundo a força de Lorentz, os campos elétricos e magnéticos alteram o vetor  $k$  na razão

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{e}{\hbar} \left[ \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \quad (2.6)$$

então

$$\left. \frac{\partial f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial t} \right]_{\text{campos}} = - \frac{e}{\hbar} \left[ \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \quad (2.7)$$

(III) Os elétrons podem sair do elemento  $dk$  por efeito de espalhamento. Este termo é bem mais complicado e em geral considera-se apenas espalhamentos elásticos. Denota-se a razão de variação de  $f$  devida a eventos de espalhamento por  $\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}}$ .

Então, a razão de variação total com o tempo da função de distribuição fica

$$\frac{df}{dt} = - \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} - \vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial f}{\partial t} + \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} \quad (2.8)$$

Agora, restringe-se a atenção às condições de estado estacionário, sob a influência de forças independentes do tempo. Obtém-se então a equação de Boltzmann

$$-\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} - \vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = - \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} \quad (2.9)$$

A dificuldade encontrada na solução da equação de Boltzmann relaciona-se à natureza do termo de espalhamento. Existe, no entanto, uma consideração simplificadora que sempre é feita: no equilíbrio, quando  $f(\vec{k}, \vec{r}, t) = f_0(\epsilon)$ , o termo de colisão deve anular-se.

Considera-se, agora, o caso comum, onde existe espalhamento elástico do estado  $\vec{k}$  para o estado  $\vec{k}'$ . A probabilidade para esta transição é

$$P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' = f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (2.10)$$

A probabilidade deste processo depende de  $f(\vec{k})$ , o número de elétrons no estado- $\vec{k}$ , e de  $[1 - f(\vec{k}')]$ , o número de vacâncias existentes no estado final.  $Q(\vec{k}, \vec{k}')$  é a probabilidade de transição intrínseca.

O processo inverso possui uma fórmula similar

$$P(\vec{k}', \vec{k}) d\vec{k}' = f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})] Q(\vec{k}', \vec{k}) d\vec{k}' \quad (2.11)$$

O princípio da reversibilidade microscópica, válido para espalhamento elástico, assegura que

$$Q(\vec{k}, \vec{k}') = Q(\vec{k}', \vec{k}) \quad (2.12)$$

Somando-se em todos os estados  $\vec{k}'$  para os quais o elétron pode ser espalhado (ou do qual ele pode ser espalhado) obtêm-se

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = \left\{ f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})] - f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] \right\} Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (2.13)$$

Reescreve-se agora, a equação de Boltzmann em sua forma geral, usando-se (2.3) e (2.7)

$$-\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla T - \frac{e}{\hbar} \left[ \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = - \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} \quad (2.14)$$

Considera-se agora, o fato de que os campos elétricos e gradientes de temperatura aplicados são usualmente pequenos e as correntes resultantes de calor e eletricidade são lineares em  $\nabla T$  e  $\vec{E}$ . Isto conduz à linearização da equação (2.14), o que pode ser tomado como uma primeira aproximação no sentido de uma expansão da função de distribuição  $f$  em torno de seu valor de equilíbrio  $f_0(\epsilon)$ .

Então toma-se

$$f \cong f_0 + f_1 \quad (2.15)$$

onde  $f_1$  é linear em  $\vec{E}$  e  $\nabla T$ .

O termo de difusão, então, fica

$$-\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla T \cong -\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial T} \nabla T \quad (2.16)$$

como

$$f_0(\epsilon) = \left\{ \exp \left[ (\epsilon(\vec{k}) - \mu) / k_B T \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (2.17)$$

então

$$-\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \left\{ -\left(\frac{\epsilon(\vec{k}) - \mu}{T}\right) \nabla T - \nabla \mu \right\} \quad (2.18)$$

onde usou-se a relação

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = \frac{f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon)]}{k_B T} \quad (2.19)$$

o termo de campos fica

$$-\frac{e}{\hbar} \left[ \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} - \frac{e}{\hbar c} \left[ \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{k}} \quad (2.20)$$

Por outro lado, como  $\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}}$ ,

$$\frac{e}{\hbar c} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left[ \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} = \frac{e}{\hbar^2 c} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left[ \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \cdot \vec{v}(\vec{k}) \right] = 0$$

e resta apenas

$$e \left( -\frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k}) - \frac{e}{\hbar c} \left[ \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{k}} \quad (2.21)$$

Naturalmente, a linearização da equação de Boltzmann também afeta o termo de colisão. Tem-se

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = \left[ \frac{\partial f_1}{\partial t} \right]_{\text{esp}} \quad (2.22)$$



já que, por definição,  $\left[ \frac{\partial f_0}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = 0$ ; o termo de colisão para processos elásticos fica

$$- \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = \int \left[ f_1(\vec{k}) - f_1(\vec{k}') \right] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (2.23)$$

Juntando (2.18) e (2.21) e (2.23) e substituindo-se em (2.14) obtém-se a equação de Boltzmann linearizada para processos elásticos

$$\begin{aligned} & \left( - \frac{\partial f_0}{\partial t} \right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \left\{ - \left[ \epsilon(\vec{k}) - \mu \right] \nabla \ln T + e \left( \vec{E} - \frac{1}{c} \nabla \mu \right) \right\} \\ & = \int \left[ f_1(\vec{k}) - f_1(\vec{k}') \right] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' + \frac{e}{\hbar c} \left[ \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{k}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Verifica-se que a equação de Boltzmann é uma equação linear integro-diferencial para a função de afastamento do equilíbrio  $f_1(\vec{k})$ .

### 3. A Aproximação do Tempo de Relaxação

A forma linearizada da equação de Boltzmann é ainda muito complicada. A razão disto está no fato de que o termo de colisão torna a equação de transporte numa equação integral. Contudo, sob certas circunstâncias, o termo de colisão toma a forma simples

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = - \frac{f - f_0}{\tau} = - \frac{f_1}{\tau} \quad (3.1)$$

onde  $\tau$  depende somente dos processos de colisão e não dos campos externos. O significado físico disto é o seguinte: se existe uma distribuição perturbada  $f$  devido ao efeito de campos externos e se estes campos são desligados, a distribuição de equilíbrio é restabelecida pelas colisões somente.

Então

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -\frac{f_1}{\tau}; \quad f_1(t) = f_1(t=0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.2)$$

e a distribuição perturbada decai com uma constante de tempo  $\tau$  que é chamada de "tempo de relaxação". Tal como  $f$ ,  $\tau$  depende do vetor de onda  $\vec{k}$ ; em muitos casos, porém, a dependência se dá apenas implicitamente através da energia  $\varepsilon(\vec{k})$ .

Contudo, a função  $\tau$  definida desta maneira dependerá em geral, dos campos aos quais o termo de colisão é conectado através da equação de Boltzmann. Somente se este não for o caso e, portanto, obtiver-se o mesmo  $\tau$  para qualquer campo, estar-se-á tratando com um tempo de relaxação no sentido mais amplo. Então, este tempo dependerá apenas da maneira como o equilíbrio é alcançado. Pode acontecer, também, que a função  $\tau$  seja independente de campo para um determinado tipo de campo, mas não para os outros tipos; neste caso, pode-se ainda falar de um "tempo de relaxação parcial".

É possível, naturalmente, definir-se a função  $\tau$  em qualquer circunstância, tendo resolvido a equação de Boltzmann e obtido uma expressão para  $f_1(\vec{k})$ . Então, toma-se

$$\tau(\vec{k}) = -\frac{f_1(\vec{k})}{\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{\text{esp}}} \quad (3.3)$$

É procedimento comum separar-se a parte singular de  $f_1(\vec{k})$ , definindo-se uma nova função  $\phi(\vec{k})$  tal que

$$f_1(\vec{k}) = - \phi(\vec{k}) \left( \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \quad (3.4)$$

Então, a função tempo de relaxação fica

$$\tau(\vec{k}) = \phi(\vec{k}) \frac{\left( \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right)}{\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}}} \quad (3.5)$$

É necessário agora, escrever-se uma expressão para o termo de espalhamento com a nova definição (3.4) e ainda levando em conta a possibilidade de ocorrência de processos não-elásticos. Então, a relação (2.12) não é mais válida, mas pode-se usar o fato de que, no equilíbrio, o balanceamento detalhado requer que

$$Q(\vec{k}', \vec{k}) f_0(\epsilon') \left[ 1 - f_0(\epsilon) \right] = Q(\vec{k}, \vec{k}') f_0(\epsilon) \left[ 1 - f_0(\epsilon') \right] \quad (3.6)$$

onde  $\epsilon = \epsilon(\vec{k})$  e  $\epsilon' = \epsilon(\vec{k}')$ .

Ainda é necessário utilizar-se a relação (2.19) para obter-se, até primeira ordem em  $f_1$ ,

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = \frac{1}{k_B T} \int \left[ \phi(\vec{k}') - \phi(\vec{k}) \right] f_0(\epsilon) \left[ 1 - f_0(\epsilon') \right] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k} \quad (3.7)$$

Invertendo a relação (3.5) e substituindo-se para o termo de espalhamento a expressão acima e, novamente fazendo uso de

(2.19), chega-se facilmente a

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \int \left[ 1 - \frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} \right] \left[ \frac{1 - f_0(\epsilon')}{1 - f_0(\epsilon)} \right] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (3.8)$$

Considera-se agora somente processos de espalhamento perfeitamente elásticos. Com esta restrição  $Q(\vec{k}, \vec{k}')$  se anula sempre que  $\epsilon(\vec{k}) \neq \epsilon(\vec{k}')$ . Então (3.8) fica simplesmente

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \int \left[ 1 - \frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} \right] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (3.9)$$

Considerando-se que  $Q(\vec{k}, \vec{k}')$  é a mesma tanto para o estado estacionário quanto para o de equilíbrio, resta verificar se a razão  $\phi(\vec{k}')/\phi(\vec{k})$  é independente da perturbação. Primeiramente, considera-se que apenas um campo elétrico  $\vec{E} = (E, 0, 0)$  está atuando. Daí a equação de Boltzmann fica

$$\left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \mathbf{e} \vec{E} = - \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = \frac{\phi(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \quad (3.10)$$

e a razão entre  $\phi(\vec{k}')$  e  $\phi(\vec{k})$  será

$$\frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} = \frac{\tau(\vec{k}') \mathbf{e} \vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k}')}{\tau(\vec{k}) \mathbf{e} \vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k})} = \frac{\tau(\vec{k}') v_x(\vec{k}')}{\tau(\vec{k}) v_x(\vec{k})} \quad (3.11)$$

Agora, se  $\vec{E} = 0$  e somente um gradiente de temperatura  $\nabla T = \left( \frac{\partial T}{\partial x}, 0, 0 \right)$  perturba o equilíbrio, a razão é dada por

$$\frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} = \frac{\tau(\vec{k}')}{\tau(\vec{k})} \frac{[\epsilon(\vec{k}') - \mu] \nabla \ln T \cdot \vec{v}(\vec{k}')}{[\epsilon(\vec{k}) - \mu] \nabla \ln T \cdot \vec{v}(\vec{k})} = \frac{\tau(\vec{k}')}{\tau(\vec{k})} \frac{v_x(\vec{k}')}{v_x(\vec{k})} \frac{[\epsilon(\vec{k}') - \mu]}{[\epsilon(\vec{k}) - \mu]} \quad (3.12)$$

Verifica-se que as expressões (3.11) e (3.12) são, como era esperado, independentes de  $\vec{E}$  e  $\nabla T$ . Contudo, nota-se que as duas expressões somente são idênticas no caso de espalhamento elástico, onde  $\varepsilon(\vec{k}') = \varepsilon(\vec{k})$ . A conclusão é que no caso limite de espalhamento elástico, um tempo de relaxação significativo pode sempre ser definido. Se por outro lado, os eventos de espalhamento forem inelásticos, o tempo de relaxação dependerá das magnitudes relativas de  $\vec{E}$  e  $\nabla \ln T$  e não se poderá definir um  $\tau$  único para as resistividades térmica e elétrica.

Quando as colisões são elásticas, com  $\tau$  dependendo somente da magnitude, mas não da direção do vetor de onda, pode-se identificá-lo também como "tempo de colisão", isto é, o tempo médio entre duas colisões. Então, introduz-se o "livre caminho médio"

$$l = v \tau \quad (3.13)$$

que, como  $\tau$ , será função da energia.

Usualmente, um tempo de relaxação somente pode ser considerado uma aproximação quando se trata a interação elétron-rede, e é, em geral, usado em situações em que a variação de energia,  $\Delta\varepsilon$ , sofrida por um elétron numa colisão é suficientemente pequena.

Assim, o critério para utilização do tempo de relaxação é da forma

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = - \frac{f_1}{\tau} \quad \text{se } \Delta\varepsilon < k_B T$$

$$\neq - \frac{f_1}{\tau} \quad \text{se } \Delta\varepsilon > k_B T \quad (3.14)$$

Em processos de espalhamento elétron-fonon normais, a conservação do momentum se escreve

$$\vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{q} \quad (3.15)$$

onde  $\vec{q}$  é o vetor de onda do fônon e o elétron ganha ou perde um quantum de energia  $\hbar\omega_{\vec{q}}$ . A conservação de energia do sistema impõe a condição adicional

$$\varepsilon' = \varepsilon \pm \hbar\omega_{\vec{q}} \quad (3.15)$$

No modelo de Debye, os vetores de onda de fônon podem assumir magnitudes que vão desde  $q = 0$  até  $q_0 = \frac{k_B \theta_D}{\hbar s}$ , onde  $s$  é a velocidade do som no sólido e  $\theta_D$  é a temperatura de Debye. O vetor  $\vec{q}_0$  é da ordem de grandeza de  $\vec{k}_F$ , o vetor de onda de Fermi.

Assim, em altas temperaturas, a absorção ou emissão de um fônon, pode causar uma variação significativa no momentum cristalino do elétron, mas não pode mudar sua energia por mais que  $k_B \theta_D$ . Então, no caso de interação elétron-fônon em altas temperaturas, o espalhamento se dá a ângulos grandes, sendo assim quase-elástico: a variação na energia dos elétrons é pequena comparada com  $k_B T$ , a largura da distribuição. Em baixas temperaturas,  $T \ll \theta_D$  os fônons de energia  $\hbar\omega_{\vec{q}} \approx k_B T \ll k_B \theta_D$  e com vetor de onda  $q \ll q_0$  dominarão o espectro vibracional. Consequentemente, neste caso,  $k_F \gg q$  e os elétrons serão espalhados em ângulos pequenos. Embora as variações em momentum e energia sejam pequenas, os processos serão inelásticos porque  $\Delta\varepsilon$  será comparável à largura da distribuição de Fermi.

Embora todas as limitações, o conceito de tempo de relaxação é de grande importância porque ele fornece uma solução simplificada da equação de Boltzmann que permite apreciar os efeitos sobre a condutividade, resultantes da aplicação de campos.

#### 4. A Formulação Geral da Condutividade Elétrica na Aproximação do Tempo de Relaxação

A condutividade elétrica  $\sigma$ , que é definida pela lei de Ohm (1.1), pode ser obtida através de um cálculo da densidade de corrente elétrica que é dada por

$$\vec{J} = 2 \int e \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} \quad (4.1)$$

O fator 2 aparece porque o estado  $\vec{k}$  pode ser ocupado por dois elétrons com spins opostos.

Como no estado de equilíbrio não há condução eletrônica

$$\vec{J} = 2 \int e \vec{v}(\vec{k}) f_1(\vec{k}) d\vec{k} \quad (4.2)$$

Se não existem gradientes de temperatura nem campos magnéticos, a equação de Boltzmann fica simplesmente

$$\left( - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot e \vec{E} = - \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = \frac{f_1(\vec{k})}{\tau} \quad (4.3)$$

ou seja

$$f_1(\vec{k}) = \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot \mathbf{e} \vec{E} \quad (4.4)$$

Substituindo em (4.2) e usando a igualdade standard

$$\int d\vec{k} = \frac{1}{8\pi^3} \int d^3k \quad (4.5)$$

Obtêm-se para a densidade de corrente

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \vec{v}(\vec{k}) \left[ \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E} \right] \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d^3k \quad (4.6)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi^3} \left[ \int \tau (\vec{v} \vec{v}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d^3k \right] \cdot \vec{E}$$

e o tensor condutividade elétrica fica dado por

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau (\vec{v} \vec{v}) d^3k \quad (4.7)$$

Na notação de componentes segue-se que

$$\sum_j \overleftrightarrow{I}_i = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau v_i \left( \sum_{j=1}^3 v_j E_j \right) d^3k = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j \quad (4.8)$$

onde

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau v_i v_j d^3k \quad (4.9)$$

Em geral, portanto, obtêm-se uma relação tensorial en-



tre o campo e a corrente, de modo que eles não são necessariamente paralelos. Isto pode se manifestar em cristais devido a sua anisotropia. O tensor condutividade  $\sigma_{ij}$  é simétrico. Ele pode, portanto, ser transformado para os eixos principais e fica na forma  $\sigma_{ij} = \sigma_i \delta_{ij}$ , sendo assim determinado pelas três quantidades  $\sigma_i$ . Se estes valores forem iguais ( $\sigma_i = \sigma$ ), o tensor degenera num escalar. Este é o caso de um meio isotrópico, mas também acontece para um cristal cúbico: por razões de simetria, os eixos principais do tensor condutividade coincidem com os eixos do cristal e desde que estes são equivalentes, os  $\sigma_i$  devem também ser os mesmos.

Pode-se verificar facilmente que o mesmo ocorre para superfícies de energia esféricas. Neste caso  $v_i$  é proporcional a  $k_i$  enquanto que  $\tau$ , assim como  $\frac{\partial f}{\partial \epsilon}$  depende somente da energia, ou seja, da magnitude  $k$ . Para  $i \neq j$  o integrando em (4.9) é uma função ímpar de  $k_i$  ou  $k_j$ ; o resultado disto é que a integração em todo o espaço- $\vec{k}$  é zero. Assim, os elementos fora da diagonal  $\sigma_{ij}$  se anulam, enquanto os elementos diagonais possuem valores iguais;  $\sigma$  portanto é um escalar.

Para dar um exemplo, considera-se a condutividade de um sólido supondo-se que os elétrons de condução são livres.

O tensor condutividade é diagonal e

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \frac{1}{3} t_r \sigma = \frac{e^2 \tau}{12\pi^3} \int \left( - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) v^2 d^3k$$

$v$  possui magnitude constante na superfície de Fermi e como as energias térmicas são pequenas comparadas com a energia de Fermi típica, adota-se a seguinte aproximação:

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \approx \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \quad (4.10)$$

onde  $\varepsilon_F$  é a energia de Fermi.

Então

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2 \tau v^2}{12\pi^3} \int \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_F) d^3k$$

Na verdade, os números de onda  $\vec{k}$  não formam um contínuo. A integral deve ser encarada, na verdade, como

$$\sum_{\vec{k}} \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_F)$$

Assim, lembrando que a densidade total de estados eletrônicos é

$$g(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon) \quad (4.11)$$

obtêm-se

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2 \tau v^2}{12\pi^3} g(\varepsilon_F) \quad (4.12)$$

Lembrando que para um gás de elétrons livres, a densidade de estados no nível de Fermi é

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F} = \frac{3N}{mv^2}$$

onde  $N$  é o número total de elétrons na energia de Fermi, obtêm-se

$$\sigma = \sigma_{xx} = \frac{ne^2 \tau}{m} \quad (4.13)$$

onde  $n$  é o número de elétrons de condução por unidade de volume.

Voltando novamente para (4.8) e (4.9), verifica-se que desprezando-se a estrutura tensorial da condutividade, a corrente tem a mesma direção do campo. O campo e a corrente podem, então, ser colocados na direção-z sem perda de generalidade e obtêm-se simplesmente

$$I = \frac{e^2 E}{4\pi^3} \int \left( - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau v_z^2 d^3 k \quad (4.14)$$

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left( - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau v_z^2 d^3 k = e^2 K_0 \quad (4.15)$$

sendo  $K_0$  um caso especial das integrais

$$K_U = \frac{1}{4\pi^2} \int \left( - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \epsilon^U \tau v_z^2 d^3 k \quad (4.16)$$

Em geral, faz-se a integração sobre superfícies de energia constantes

$$K_U = \int_0^\infty \left( - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \epsilon^U G(\epsilon) d\epsilon \quad (4.17)$$

com

$$G(\epsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\epsilon=\text{cte}} \tau v_z^2 \frac{dS}{\left| \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} \right|} \quad (4.18)$$

Por fim, pode-se ainda verificar que forma toma a função de distribuição  $f$  nesta situação em que apenas um campo elétrico atua.

Tornando a (4.4), verifica-se que  $f_1(\vec{k})$  é grande somente na superfície de Fermi. Isto é consequência da quase-singularidade  $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right)$ . Como  $f = f_0 + f_1$ , também verifica-se que a distribuição de equilíbrio é apenas deslocada no sentido em que  $\vec{v}(\vec{k})$ . e  $\vec{E}$  é positivo, isto é, para o lado onde os elétrons são acelerados pelo campo.

De fato

$$f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon(\vec{k})} \frac{\partial \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{e \tau \vec{E}}{\hbar} = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{e \tau \vec{E}}{\hbar}$$

e pelo teorema de Taylor

$$f = f_0(\vec{k} - \frac{e \tau \vec{E}}{\hbar}) \quad (4.19)$$

Ou seja, é como se toda a superfície de Fermi fosse deslocada no espaço -  $\vec{k}$  por uma quantidade  $\frac{e \tau \vec{E}}{\hbar}$ .

Deve-se observar que os estados interiores à esfera de Fermi não são realmente afetados pelo campo. Pelo princípio de Pauli, eles não podem ser acelerados pelo campo ou espalhados por impurezas e fônons.

Outro ponto a observar é que (4.19) pode ser escrita

$$f = f_0 \left[ \epsilon(\vec{k}) - e \tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E} \right] \quad (4.20)$$

como se o elétron no estado -  $\vec{k}$  tivesse ganho uma quantidade de energia

$$\delta \epsilon(\vec{k}) = e \tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E}$$

Isto é exatamente o que aconteceria classicamente se o elétron se movesse com velocidade  $\vec{v}(\vec{k})$  no campo  $\vec{E}$  durante um tempo médio  $\tau$ . O método cinético de tratar as propriedades de transporte é baseado neste argumento. Esta energia extra é equivalente a um "drift"  $\delta\vec{v}$  na direção do campo, e

$$\delta\varepsilon(\vec{k}) = \delta\vec{v} \cdot \frac{\partial\varepsilon}{\partial\vec{v}} = e \tau \vec{v} \cdot \vec{E}$$

Portanto, 
$$\delta\vec{v} = \frac{e\tau}{m} \vec{E} \quad (4.21)$$

para uma partícula clássica de massa  $m$ . Se houverem  $n$  partículas por unidade de volume, então

$$\vec{J} = n e \delta\vec{v} \quad (4.22)$$

Usando a lei de Ohm juntamente com a relação (4.21) vem

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad (4.23)$$

que é o mesmo resultado obtido anteriormente para um gás de elétrons livres.

## 5. O Método Variacional

A equação de Boltzmann é uma equação integral linear e inhomogênea. A solução da equação pode ser construída formalmente

aplicando o princípio variacional a uma função tentativa geral. Este método de resolver a equação de transporte foi desenvolvido por Kohler (1948), e é baseado na equação de Boltzmann linearizada para um campo elétrico e um gradiente de temperatura (a extensão do método a campos magnéticos não é imediatamente possível).

Retoma-se a equação de Boltzmann linearizada com  $\vec{H} = 0$ .

$$-\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T - \vec{v}(\vec{k}) \cdot e \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{E} = \left[ -\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} \quad (5.1)$$

com  $\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}}$  dado por (3.7), ou seja,

$$\left[ -\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = \frac{1}{k_B T} \int \left[ \phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}') \right] f_0(\epsilon) \left[ 1 - f_0(\epsilon') \right] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (5.2)$$

Chama-se

$$f_0(\epsilon) \left[ 1 - f_0(\epsilon') \right] Q(\vec{k}, \vec{k}') = P(\vec{k}, \vec{k}') \quad (5.3)$$

a "razão de transição de equilíbrio" entre os estados  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$ : é o número de transição por unidade de tempo quando o sistema está em equilíbrio termodinâmico.

Então, substituindo (5.2) em (5.1) obtém-se a "forma canônica" da equação de Boltzmann no seu caso simples:

$$-\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T - \vec{v}(\vec{k}) \cdot e \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{E} = \frac{1}{k_B T} \int \left[ \phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}') \right] P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (5.4)$$

Esta forma da equação pode ser facilmente generalizada. Por exemplo, desejando-se considerar o efeito de colisões entre

portadores, deve-se iniciar o cálculo com um conhecimento da pro babilidade de transição intrínseca

$$Q(k, k', k'', k''') dk' dk'' dk'''$$

que expressa a razão na qual uma partícula no estado-k colide com partículas em k' e as duas partículas são espalhadas em k'' e k'''. Refere-se ao processo

$$\vec{k} + \vec{k}' \rightarrow \vec{k}'' + \vec{k}'''$$

A razão intrínseca é definida sob as condições de que  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  estejam ocupados enquanto que  $\vec{k}''$  e  $\vec{k}'''$  estejam vazios. Com generalizações diretas no procedimento anterior, chega-se, neste caso, a um termo de espalhamento da forma.

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = \frac{1}{k_B T} \iiint \left[ \phi(\vec{k}) + \phi(\vec{k}') - \phi(\vec{k}'') - \phi(\vec{k}''') \right] P(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}''') d\vec{k}' d\vec{k}'' d\vec{k}''' \quad (5.5)$$

onde  $P(k, k', k'', k''')$  é a razão de transição de equilíbrio

$$P(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}''') = Q(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}''') f_0(\epsilon) f_0(\epsilon') \left[ 1 - f_0(\epsilon'') \right] \left[ 1 - f_0(\epsilon''') \right]$$

A própria integral (5.5) é uma generalização simples da integral em (5.4).

A equação de Boltzmann na sua forma (5.4) é uma equação integral cujas características essenciais estão contidas em

$$\chi(k) = \int [\phi(k) - \phi(k')] P(k, k') dk' \quad (5.6)$$

A integral do espaço vetorial é simbolizada pela integração numa única variável  $k$ . A função  $\chi(k)$  é conhecida e depende de campos externos. O kernel  $P(k, k')$  é inalterado pela troca entre  $k$  e  $k'$  e é positivo porque é uma medida de probabilidade. O problema consiste em encontrar  $\phi(k)$ .

De um ponto de vista matemático, a equação (5.6) pode ser representada de modo ainda mais abstrato. Escreve-se

$$\chi = P \phi \quad (5.7)$$

definindo o "operador espalhamento"  $P$  que transforma a função  $\phi$  numa outra função  $\chi(k)$  por integração.

O operador  $P$  possui certas propriedades formais: é linear e é também simétrico ou auto-adjunto, isto é, para quaisquer duas funções  $\phi$  e  $\psi$

$$\langle \phi, P \psi \rangle = \langle \psi, P \phi \rangle \quad (5.8)$$

O símbolo  $\langle \phi, \psi \rangle$  refere o "produto interno" das duas funções, que é definido por

$$\langle \phi, \psi \rangle \equiv \int \phi(k) \psi(k) dk$$

A relação (5.8) é consequência da simetria do kernel

$$P(k, k') = P(k', k)$$

É fácil demonstrar que



$$\langle \phi, P\psi \rangle = \frac{1}{2} \iint [\phi(k) - \phi(k')] P(k, k') [\psi(k) - \psi(k')] dk dk' \quad (5.9)$$

e daí segue (5.8).

Outra propriedade importante de  $P$  é que ele é intrinsecamente positivo, ou seja

$$\langle \phi, P\phi \rangle \geq 0 \quad (5.10)$$

Nota-se também que

$$\langle \phi, P\phi \rangle = \langle \phi, \chi \rangle \quad (5.11)$$

O princípio variacional diz que "de todas as funções que satisfazem a condição (5.11), a solução da equação integral fornece a  $\langle \phi, P\phi \rangle$  o seu valor máximo".

Para provar isto, supõe-se que  $\psi$  é uma função qualquer que não é solução de (5.7) mas que satisfaz a

$$\langle \psi, P\psi \rangle = \langle \psi, \chi \rangle \quad (5.12)$$

Então, usando-se (5.10), obtém-se

$$0 \leq \langle (\phi - \psi), P(\phi - \psi) \rangle = \langle \phi, P\phi \rangle - \langle \psi, P\psi \rangle \quad (5.13)$$

onde fez-se uso de (5.7), (5.8) e (5.12).

De (5.13), então, vem que

$$\langle \phi, P\phi \rangle \geq \langle \psi, P\psi \rangle \quad (5.14)$$

De todas as funções  $\psi$  que satisfazem a equação (5.12),

$\phi$  é a que maximiza  $\langle \psi, P\psi \rangle$ . Isto significa que a solução da equação de Boltzmann é obtida se o valor máximo do produto interno  $\langle \psi, P\psi \rangle$  é encontrado juntamente com a condição suplementar de que  $\psi$  satisfaça a relação (5.12). A condição suplementar pode ser levada diretamente ao princípio variacional se a expressão

$$\frac{\langle \psi, P\psi \rangle}{\{\langle \psi, \chi \rangle\}^2} \quad (5.15)$$

é formada. Esta expressão deve ser um mínimo, desde que ela é o recíproco de  $\langle \psi, P\psi \rangle$ .

A equação de transporte de Boltzmann é assim reduzida a um problema de extremo. Para resolver este problema, necessita-se uma função tentativa com um certo número de parâmetros arbitrários. A função variacional (5.15) é calculada e os parâmetros são variados de modo a convertê-la num extremo.

Usualmente, constrói-se a função tentativa a partir de uma combinação linear de funções standard, com coeficientes variáveis:

$$\psi(k) = \sum_i \eta_i \psi_i(k) \quad (5.16)$$

A função variacional, então, envolve

$$\langle \psi, P\psi \rangle = \sum_{i,j} P_{ij} \eta_i \eta_j \quad \text{e} \quad \langle \psi, \chi \rangle = \sum_i \chi_i \eta_i \quad (5.17)$$

onde  $P_{ij}$  e  $\chi_i$  são "elementos de matriz" do operador  $P$  e da função  $\chi$ , relativos ao conjunto de funções  $\psi_i$ , isto é

$$P_{ij} \equiv \langle \psi_i, P\psi_j \rangle \quad \text{e} \quad \chi_i \equiv \langle \chi, \psi_i \rangle \quad (5.18)$$

O princípio variacional requer que os parâmetros  $\eta_i$  satisficam

$$\chi_i = \sum_j P_{ij} \eta_j \quad (5.19)$$

## 6. Formulação Termodinâmica do Princípio Variacional Fórmula para a Condutividade Elétrica

A formulação matemática do princípio variacional pode também ser interpretada termodinamicamente. Para fazer isto, toma-se a forma original da equação de Boltzmann que descreve o equilíbrio entre a variação na distribuição dos portadores pelos campos externos e pelos eventos de espalhamento. Considerando-se um campo elétrico aplicado como exemplo, ver-se-á que ele tende a alinhar as velocidades das partículas, trazendo-as assim a um estado mais ordenado. Termodinamicamente, isto significa que a entropia decresce. Por outro lado, o estado ordenado é novamente perturbado pelas colisões e, portanto, a entropia cresce. Então, a equação de Boltzmann deve conter implicitamente o equilíbrio entre a redução de entropia pelos campos externos e o aumento de entropia por espalhamentos

$$- \left[ \frac{\partial S}{\partial t} \right]_{\text{campos}} = \left[ \frac{\partial S}{\partial t} \right]_{\text{esp}} > 0 \quad (6.1)$$

A forma canônica da equação de Boltzmann - no caso em que apenas um campo elétrico atua - fica

$$- \vec{v}(\vec{k}) \cdot e \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{E} = \frac{1}{k_B T} \int \left[ \phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}') \right] P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (6.2)$$

De acordo com (5.6), tem-se

$$\chi(k) = -k_B T \vec{v}(\vec{k}) \cdot e \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{E}$$

Daí

$$\langle \phi, \chi \rangle = -e k_B T \int \phi \vec{v} \cdot \vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \quad (6.2)$$

No entanto, retomando-se (4.2) e substituindo-se nela o ansatz (3.4), verifica-se que

$$\vec{J} = -2e \int \vec{v}(\vec{k}) \phi(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \quad (6.3)$$

Então (6.2) é simplesmente

$$\langle \phi, \chi \rangle = \frac{k_B T}{2} (\vec{E} \cdot \vec{J}) \quad (6.4)$$

ou seja, a menos do fator  $\frac{k_B T}{2}$ , é a energia produzida pelo campo elétrico (por unidade de volume e de tempo).

Esta energia é conectada com um aumento de entropia (por unidade de volume)

$$- \left[ \frac{\partial S}{\partial t} \right]_{\text{campos}} = \frac{\vec{E} \cdot \vec{J}}{T} = \left( \frac{2}{k_B T} \right) \frac{\langle \phi, \chi \rangle}{T} \quad (6.5)$$

A expressão  $\langle \phi, \chi \rangle$ , a menos de um fator, é a variação de entropia causada pelo campo. De acordo com (5.11) e (6.1)  $\langle \phi, P\phi \rangle$  deve, portanto, ser correlacionada da mesma maneira com a variação em entropia resultante das colisões. Obtém-se assim a relação:

$$- \left[ \frac{\partial S}{\partial t} \right]_{\text{campos}} = \left[ \frac{\partial S}{\partial t} \right]_{\text{esp}} = \left( \frac{2}{k_B T} \right) \frac{\langle \phi, P\phi \rangle}{T} \quad (6.6)$$

Isto vale não somente para um campo elétrico, mas também para um gradiente de temperatura que produza um estado ordenado.

O princípio variacional fica assim reduzido a conceitos termodinâmicos. Desde que  $\phi$  é determinada pelo máximo do produto interno  $\langle \phi, P\phi \rangle$ , a solução da equação de Boltzmann é tal que a produção de entropia causada pelas colisões seja máxima.

A condutividade elétrica pode ser calculada diretamente do método variacional na sua formulação termodinâmica. A produção de entropia num circuito de condutividade  $\sigma$  por onde esteja fluindo uma corrente  $\vec{J}$  deve ser

$$- \left[ \frac{\partial S}{\partial t} \right] = \frac{1}{\sigma} \frac{\vec{J}^2}{T} \quad (6.7)$$

então, de acordo com (5.9), (6.3) e (6.5)

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{2}{k_B T} \frac{\langle \phi, P\phi \rangle}{\vec{J}^2} = \frac{\frac{1}{4k_B T} \iiint \left[ \phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}') \right]^2 P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k} d\vec{k}'}{\left[ \int e v(\vec{k}) \phi(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \right]^2} \quad (6.8)$$

Esta relação fornece diretamente a condutividade elétrica no estado estacionário sem haver necessidade de recorrência a relações algébricas ligando correntes e campos. Se  $\phi(\vec{k})$  for conhecida, o problema fica resolvido pela avaliação das integrais.

Naturalmente (6.8) pode ser escrita em termos das integrais variacionais

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \frac{k_B T}{2} \frac{\langle \phi, P\phi \rangle}{[\langle \phi, \chi(E=1) \rangle]^2} \quad (6.9)$$

onde utilizou-se (6.4) e  $\chi(E=1)$  representa o lado esquerdo da equação de Boltzmann num campo elétrico unitário. A menos do fator  $\frac{k_B T}{2}$ , a razão em (6.9) é exatamente a função variacional (5.15), que deve ser um mínimo no estado estacionário. Assim a resistividade elétrica deve ser um valor extremo da função variacional num campo elétrico unitário.

Agora, não conhecendo-se  $\phi(\vec{k})$  exatamente, mas tendo-se alguma função tentativa para testar, de acordo com o princípio a resistividade verdadeira será sempre menor ou igual ao valor calculado com (6.8) ou (6.9).

Usando-se como função tentativa uma combinação linear tal como (5.16), pode-se derivar uma fórmula geral para a condutividade. Chamando  $(P^{-1})_{ij}$  o inverso da matriz  $P_{ij}$ , a equação variacional (5.19) pode ser resolvida para os parâmetros

$$\eta_j = \sum_i \chi_i (P^{-1})_{ij} \quad (6.10)$$

Substituindo (5.17) em (6.9) e considerando-se o fator  $\frac{k_B T}{2}$  inserido nas integrais variacionais, obtém-se

$$\sigma = \sum_{i,j} \chi_i (P^{-1})_{ij} \chi_j \quad (6.11)$$

onde  $\chi_i$  é calculado para um campo elétrico unitário.

## II - RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM METAIS

### 7. Introdução

Num metal puro, a resistividade elétrica é dominada principalmente pelo espalhamento dos elétrons pelas vibrações de rede.

Em processos de colisão, a probabilidade de espalhamento é, em geral, proporcional ao número de centros espalhadores. No caso de espalhamento elétron-fônon, o número de centros espalhadores é o número de fônons que existem na rede em equilíbrio térmico. Em altas temperaturas, o número de fônons é proporcional a temperatura absoluta. Consequentemente, nesta região de temperatura, tem-se  $\tau \propto 1/T$  e a condutividade elétrica, em vista de (4.23), será inversamente proporcional a  $T$ , ou seja

$$\rho \propto T \quad T > \theta_D \quad (7.1)$$

Este comportamento é observado na maior parte dos metais.

Por outro lado, em baixas temperaturas a dependência com  $T$  pode ser investigada com argumentos elementares baseados no espectro de Debye, segundo o qual nesta região de temperatura a variação do número de fônons é proporcional a  $T^3$ . Em cada colisão elétron-fônon pode-se esperar que o elétron sofra um desvio de um ângulo pequeno da ordem de  $T/\theta_D$ . No entanto, a efetividade do espalhamento sobre a resistividade depende do quadrado do ângulo, isto é de  $T^2/\theta_D^2$ . Assim, a probabilidade de transição para

uma interação elétron-fônon varia como  $T^3 \chi T^2$  e, em baixas temperaturas, pode-se esperar

$$\rho \propto T^5 \quad T \ll \theta_D \quad (7.2)$$

Raramente se observa precisamente este comportamento. Isto se deve quase sempre aos efeitos de impurezas e imperfeições da rede cristalina que tendem a predominar na região de baixa temperatura, dando origem a uma resistividade residual independente de T.

Além disto, fenômenos especiais podem ocorrer nos metais de transição devido à existência de elétrons em estados muito diferentes nas bandas s e d. Existem também efeitos próprios dos metais ferromagnéticos nos quais podem ocorrer colisões elétron-onda de spin. O espalhamento elétron-elétron também pode contribuir para a resistência elétrica de um metal.

## 8. A Regra de Matthiessen

Uma questão de enorme importância é saber-se como calcular as propriedades de transporte num sólido onde ocorrem vários processos de espalhamento diferentes ao mesmo tempo. Isto corresponde, geralmente, à situação real.

Em 1864, A. Matthiessen e C. Vogt mediram as resistividades de uma série de ligas binárias metálicas entre 0 e 100°C, e concluíram que a derivada da resistividade  $\rho_m(T)$  de um metal idealmente puro pode ser obtida usando a relação



$$d\rho_{\ell}(T, c)/dT = d\rho_m(T)/dT \quad (8.1)$$

onde  $\rho_{\ell}(T, c)$  é a resistividade de uma liga diluída contendo uma concentração  $c$  de impurezas. Se a equação (8.1) for válida para qualquer temperatura, pode-se integrá-la a partir de  $0^{\circ}\text{K}$  obtendo-se

$$\rho_{\ell}(T, c) = \rho_m(T) + \rho_0(c) \quad (8.2)$$

onde  $\rho_0(c)$  é a resistividade produzida pela impureza a  $0^{\circ}\text{K}$ . As equações (8.1) e (8.2) são formas alternativas do que se chama "regra de Matthiessen". De acordo com estas equações, a colocação de impurezas simplesmente adiciona à resistividade total uma componente constante, sem alterar a componente dependente da temperatura. Numa linguagem mais moderna, a regra de Matthiessen estabelece que as contribuições de diferentes mecanismos de espalhamento para a resistência total são independentes e aditivas.

Apesar de sua aparente plausibilidade, esta regra não é obtida automaticamente do formalismo da equação de transporte.

Qualquer mecanismo de espalhamento é descrito por um operador de interação, de modo que um cálculo perturbativo para os processos de espalhamento contém a soma de operadores desta espécie. A probabilidade de transição, então, contém o módulo quadrado da soma dos elementos de matriz correspondentes que é dada pela soma dos módulos quadrados das expressões individuais e os termos cruzados. Os termos cruzados se anulam se as regras de seleção para os processos individuais de colisão são tais que os elementos de matriz correspondentes não são simultaneamente

diferentes de zero. Isto é geralmente válido, devido às naturezas diferentes dos processos de espalhamento. Com esta consideração, as probabilidades de transição para cada processo de espalhamento são simplesmente adicionadas. Obviamente isto é necessário para a validade da regra de Matthiessen, mas não suficiente.

Podendo-se definir um tempo de relaxação, que é relacionado à probabilidade de transição segundo (3.8), a adição das probabilidades de transição leva a uma adição dos recíprocos dos tempos de relaxação, ou seja

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots \quad (8.3)$$

Se, além disso, as superfícies de energia são esféricas, então, como  $\rho = 1/\sigma$  por (4.23) a regra de Matthiessen resulta imediatamente.

A aditividade das probabilidades de transição significa que os termos de colisão da equação de Boltzmann, ou os correspondentes operadores integrais do método variacional são aditivos. Supõe-se, por exemplo, que se tem dois tipos de espalhamento elástico, definidos por duas probabilidades de transição de equilíbrio. Cada uma destas, definirá um operador de espalhamento, de modo que se pode escrever

$$P = P_1 + P_2 \quad (8.4)$$

Substituindo em (6.9), a resistividade fica

$$\rho = \frac{k_B T}{2} \frac{\langle \phi, P_1 \phi \rangle + \langle \phi, P_2 \phi \rangle}{\{ \langle \phi, \chi(E=1) \rangle \}^2} \quad (8.5)$$

onde  $\phi$  é a solução exata da equação de Boltzmann envolvendo o operador  $P$ .

Mas pelo princípio variacional

$$\frac{k_B T}{2} \frac{\langle \phi, P_1 \phi \rangle}{\{\langle \phi, \chi(E=1) \rangle\}^2} \geq \rho_1 \quad (8.6)$$

onde  $\rho_1$  é o valor exato da resistividade quando  $P_1$  está agindo só. A desigualdade vem do fato de que  $\phi$  não é necessariamente uma solução da equação de Boltzmann para este operador de espalhamento. Assim, com  $\rho_2$  definida similarmente,

$$\rho \geq \rho_1 + \rho_2 \quad (8.7)$$

O sinal de igual vale quando a mesma função  $\phi$  é solução da equação de Boltzmann em cada caso.

De fato, existem sempre desvios da regra de Matthiessen e escreve-se  $\rho_\ell(T, c)$  exatamente como

$$\rho_\ell(T, c) = \rho_m(T) + \rho_o(c) + \Delta(T, c) \quad (8.8)$$

Presumindo que  $\rho_m(T)$ ,  $\rho_\ell(T, c)$  e  $\rho_o(c)$  podem ser determinados experimentalmente, a equação (8.8) fornece uma definição para  $\Delta(T, c)$ , o "Desvio da Regra de Matthiessen".

Nos últimos tempos, tem-se desenvolvido um considerável esforço de investigação teórica e experimental neste tópico e voltar-se-á a tratar deste assunto no capítulo III.

## 9. A Resistividade Residual

A resistividade residual,  $\rho_0$ , de metais normais provém do espalhamento dos elétrons de condução por imperfeições estacionárias. Em princípio todas as espécies de imperfeições da rede (átomos de impureza, vacâncias, átomos intersticiais, deslocamentos, tensões) contribuem para a resistência elétrica. Contudo, em metais puros tratados termicamente de maneira conveniente,  $\rho_0$  é apenas uma pequena fração da resistividade total em temperatura ambiente. Assim, ela é uma medida muito sensível da perfeição de uma amostra e é prática corrente especificar a pureza e perfeição de um metal cristalino através da razão  $p = \rho(273^\circ\text{K})/\rho_0$ . Para mais de vinte metais se consegue  $p$  maior que  $10^3$  e para quase todos os outros, maior que  $10^2$ .

As imperfeições agem como centros espalhadores, que podem ser tratados como estacionários devido a sua grande massa e a sua forte ligação. Centros espalhadores desta espécie não podem adquirir energia na interação com elétrons; do ponto de vista dos elétrons, portanto, colisões com imperfeições são elásticas.

Então, segue-se que sempre existe um tempo de relaxação para interações dos elétrons com as imperfeições da rede.

Numa solução metálica, a resistividade é afetada de várias maneiras. Em primeiro lugar, as impurezas representam distúrbios locais na rede cristalina. Em segundo lugar, em geral acontecem mudanças relativamente ao metal puro na estrutura de bandas, na energia de Fermi, na densidade de estados e na massa efetiva. Destes parâmetros depende, em parte, a resistividade

ideal. Em terceiro lugar, na liga as constantes elásticas são afetadas; conseqüentemente o espectro de vibração de rede é modificado, o que por sua vez deve refletir-se na resistividade ideal.

Quanto à resistividade residual de ligas, os efeitos mais importantes são os que se seguem:

REGRA DE NORBURY (1921). Estabelece que, em ligas diluídas, o aumento da resistência por átomo por cento de soluto,  $\Delta\rho$ , cresce com a diferença de valência entre solvente e soluto. Isto significa que a intensidade de espalhamento de um átomo de impureza depende da distância horizontal, na tabela periódica, do metal base.

REGRA DE LINDE (1932). Fornece a forma funcional da regra de Norbury; a resistividade residual é proporcional ao quadrado da diferença em valência  $Z$

$$\Delta\rho = a + bZ^2 \quad (9.1)$$

Os coeficientes  $a$  e  $b$  são constantes para um dado metal solvente e uma dada fila na tabela periódica.

Pode-se verificar esta dependência retomando a expressão (3.9) para o tempo de relaxação assumindo espalhamento elástico. Substituindo  $\phi(\vec{k})$  dado por (3.10), considerando ainda superfícies de energia esféricas e  $\tau$  independente de  $\vec{k}$  obtém-se

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos\theta) Q(\theta) d\Omega \quad (9.2)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  ou entre  $\vec{v}(\vec{k})$  e  $\vec{v}(\vec{k}')$  e  $d\Omega$  é um elemento de ângulo sólido na superfície de Fermi, com  $|\vec{v}(\vec{k})|$

constante.

A relação (9.2) mostra que o tempo de relaxação é inversamente proporcional a uma integral da probabilidade de espalhamento para todos os processos, mas ponderada pelo fator  $(1 - \cos\theta)$  que favorece espalhamento por ângulos grandes.

Pode-se expressar a probabilidade de espalhamento em termos de secção de choque diferencial de espalhamento  $\sigma(\theta)$ . Para uma densidade  $N_i$  de impurezas, o livre caminho médio  $\Lambda = v_F \tau$  é dado por

$$\frac{1}{\Lambda} = N_i 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\theta) \sigma(\theta) \sin\theta d\theta \quad (9.3)$$

O íon estranho é circundado pelo número médio de elétrons de valência por átomo do metal soluto, e portanto possui uma carga efetiva  $Ze$ . O poder de espalhamento fica proporcional ao quadrado da carga (como na lei de Rutherford).

A secção de choque diferencial de um potencial blindado é

$$\sigma(\theta) = \left( \frac{2m Ze^2}{\hbar^2} \right)^2 \left( \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 + \lambda^2} \right) \quad (9.4)$$

onde  $\lambda$  é o parâmetro de blindagem dado normalmente por

$$\lambda^2 = 4\pi e^2 g(\epsilon_F) \quad (9.5)$$

onde  $g(\epsilon_F)$  é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi.

Assim, como a resistividade é dada por

$$\rho = \frac{m v_F}{n e^2 \Lambda} \quad (9.6)$$

segue sua proporcionalidade com  $Z^2$ .

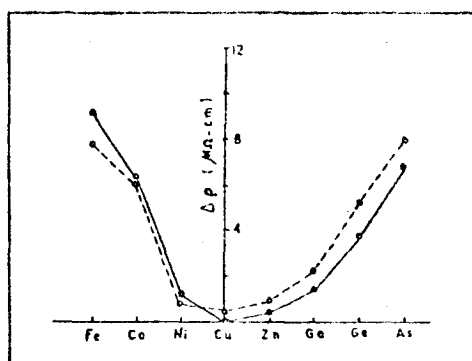


Fig. 1 - Regra de Linde. Matriz: linha cheia - Cu;  
linha tracejada - Ag [T4]

EFEITO DE PERÍODO. Em (9.1), o coeficiente "a" é zero para elementos na mesma fila na tabela periódica. Em um período diferente, "a" toma um valor pequeno, mais ou menos constante. Por exemplo, na figura 1, Ag dá uma pequena resistência residual em Cu e vice-versa.

EFEITO DE FRIEDEL. Observa-se da figura 1 que a regra de Linde é somente satisfeita para elementos a direita do cobre. Quando o soluto é um metal de transição, o comportamento de  $\Delta\rho$  se torna mais complexo. Isto não chega a ser surpreendente, desde que a valência do Fe, por exemplo, não é única. A forma geral da curva foi explicada por Friedel[1] em termos de espalhamento ressonante dos elétrons de condução por níveis-d atômicos próximos

a superfície de Fermi.

REGRA DE NORDHEIM. A resistividade residual de ligas é uma função linear da concentração de soluto apenas se  $c \ll 1$ . Para ligas binárias contendo  $c$  frações de mol do metal A e  $(1-c)$  do metal B, Nordheim (1931) propôs a relação

$$\rho_0(c) \propto c(1-c) \quad (9.7)$$

Esta regra aproxima o comportamento de boa parte dos sistemas binários, se estes não sofrem transição de fase ou se nenhum componente pertencer ao grupo de transição

Pode-se tomar a regra (9.7) plausível definindo-se um potencial médio visto por um elétron na liga  $A_c B_{1-c}$

$$\bar{V} = c V_A + (1-c)V_B \quad (9.8)$$

Então, num sítio ocupado por um átomo A, o elétron sente uma perturbação  $V_A - \bar{V}$ , e similarmente para um átomo B. Os potenciais espalhadores são então

$$V_A - \bar{V} = (1-c) V_{AB} \quad (9.9)$$

$$V_B - \bar{V} = -c V_{AB}$$

onde  $V_{AB} = V_A - V_B$ .

Na aproximação de Born, a probabilidade de espalhamento por centro espalhador é proporcional ao quadrado do elemento de matriz do potencial perturbador entre os estados inicial e final.



Assim, a probabilidade de espalhamento num sítio A é

$$\left| \int \psi_{\vec{k}} (V_A - \bar{V}) \psi_{\vec{k}}, d\vec{r} \right|^2 = (1 - c)^2 |\langle V_{AB} \rangle|^2 \quad (9.10)$$

Como a densidade de átomos A é  $c$ , a contribuição ao espalhamento eletrônico total nestes sítios é  $c (1 - c)^2 |\langle V_{AB} \rangle|^2$ . Adicionando a contribuição dos átomos B, obtém-se que a probabilidade de espalhamento total e a resistividade residual são proporcionais a

$$\left[ c(1-c)^2 + (1-c)c^2 \right] |\langle V_{AB} \rangle|^2 = c(1-c) |\langle V_{AB} \rangle|^2 \quad (9.11)$$

em concordância com a regra de Nordheim.

O potencial (9.8) é periódico e constitui o ponto de partida do tratamento teórico para a liga conhecida como a "aproximação do cristal virtual" (VCA). Nos últimos anos o cálculo de propriedades eletrônicas de ligas binárias substitucionais tem sido melhorado pelo uso de Hamiltonianos modelo e técnicas de teoria de bandas. Uma das aproximações de uso corrente é a "aproximação do potencial corrente" (CPA) [2] que é derivada do formalismo geral do espalhamento múltiplo. O VCA é a primeira aproximação do CPA. Tem-se calculado as propriedades eletrônicas de transporte em ligas binárias utilizando-se o CPA [3], embora a teoria não tenha alcançado ainda, neste tópico, um desenvolvimento satisfatório.

EFEITO ORDEM-DESORDEM. O aparecimento de ordem de longo alcance em ligas faz decrescer a extensão do desvio da periodicidade do potencial cristalino e portanto, faz decrescer a re

sistividade da liga. Este efeito é tão mais pronunciado quanto mais próxima estiver a rede da liga de estado de ordem completa. Em ligas estequiométricas, perfeitamente ordenadas, a resistividade residual diminui drásticamente.

Naturalmente, a fase ordenada não existe para todos os valores da concentração, mas somente em certas regiões restritas do diagrama de fases.

Com o sistema Cu Au (figura 3), a queda na resistência se dá quando a liga passa através de cada uma das composições críticas  $\text{Cu}_3\text{Au}$  e  $\text{Cu Au}$ .

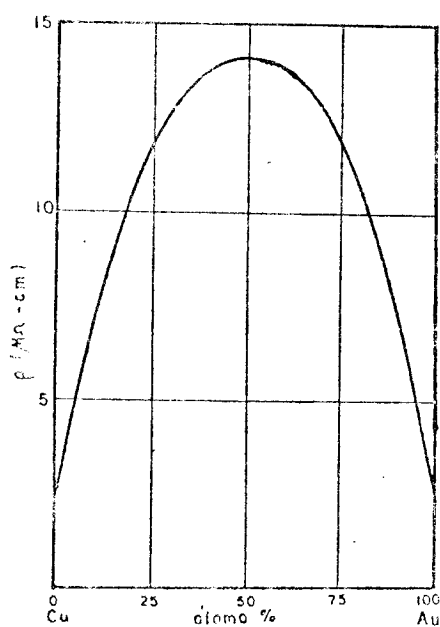


Fig. 2 - Regra de Nordheim

[T4]

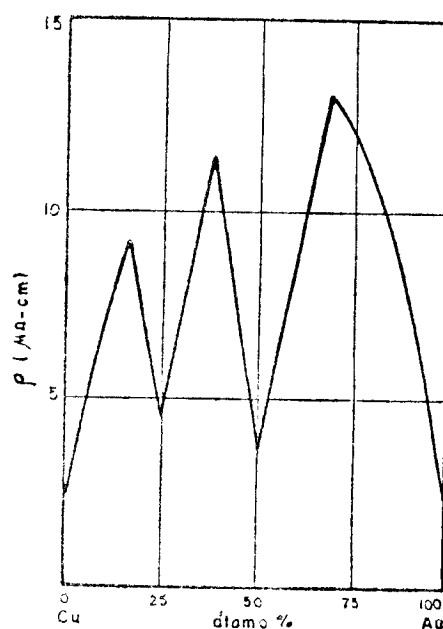


Fig. 3 - Efeito Ordem-Desordem

[T4]

Em temperaturas de transição ordem-desordem, deve-se observar uma descontinuidade na curva  $\frac{d\rho(T)}{dT}$  se a transição for uma transição de fase de 2a. ordem.

Por exemplo, no latão (figura 4), a resistividade de cresce rapidamente para  $T < T_0$ , sendo  $T_0$  a temperatura crítica, o que se atribui ao aumento do grau de ordem de longo alcance. Em algumas ligas encontra-se inflexões pronunciadas na resistividade em  $T_0$ , enquanto que em outras não se observa qualquer comportamento crítico

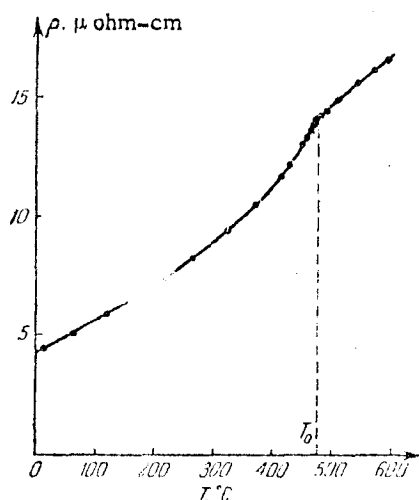


Fig. 4 - Resistividade do latão [T5]

#### 10. Resistividade da Rede; a Teoria de Bloch

Em altas temperaturas é possível obter-se uma boa descrição da resistividade usando-se o modelo de Einstein, no qual cada átomo oscila independentemente. No entanto, em baixas tempe

raturas, a correlação do movimento dos íons em sítios vizinhos faz com que a resistência caia rapidamente e este efeito somente pode ser derivado de maneira correta usando uma representação das vibrações de rede via fônon. Isto é, o cálculo da resistividade devida às vibrações de rede deve estar fundamentado, necessariamente, na teoria da interação elétron-fônon.

A unidade básica desta teoria é o intercâmbio de energia e momentum cristalino entre os sistemas de elétron e de fônon pelo processo  $\vec{k} + \vec{q} \leftrightarrow \vec{k}'$ . O efeito destes processos na distribuição eletrônica é introduzido na equação de Boltzmann.

Por exemplo, na equação canônica (5.4), pode-se acrescentar termos como

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{esp}} = \frac{1}{k_B T} & \iint \{ \phi(\vec{k}) + \phi(\vec{q}) - \phi(\vec{k}') \} P(\vec{k}, \vec{q}; \vec{k}') d\vec{k}' d\vec{q} \\ & + \frac{1}{k_B T} \iint \{ \phi(\vec{k}) - \phi(\vec{q}) - \phi(\vec{k}') \} P(\vec{k}; \vec{q}, \vec{k}') d\vec{k}' d\vec{q} \end{aligned} \quad (10.1)$$

mostrando como a distribuição no estado- $\vec{k}$  depende da distribuição  $\phi(\vec{k}')$  dos elétrons nos outros estados e da distribuição  $\phi(\vec{q})$  dos fônons.

A equação de Boltzmann agora conterà a função de distribuição dos fônons porém sem determiná-la;  $\phi(\vec{q})$  deve ser determinada a priori. Na teoria de Bloch supõe-se, sem provas, que

$$\phi(\vec{q}) = 0 \quad (10.2)$$

ou seja, o sistema de fônons é tratado como se estivesse em equilíbrio térmico, dado pela distribuição de Bose.

Pode-se agora, usando (6.8), escrever para a resistividade elétrica,

$$\rho_m = \frac{\frac{1}{2k_B T} \iiint \{ \phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}') \}^2 P(\vec{k}, \vec{q}; \vec{k}') d\vec{k} d\vec{k}' d\vec{q}}{\left| \int e \vec{v}(\vec{k}) \phi(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \right|^2} \quad (10.3)$$

Nota-se que ambos os termos em (10.1), contribuem com uma expressão do mesmo tipo para esta integral e assim não é necessário considerá-los separadamente. Os processos pelos quais  $\vec{q}$  é absorvido são os mesmos pelos quais ele é emitido, porém revertidos no tempo.

O primeiro estágio neste cálculo variacional da resistividade é a escolha da função tentativa. Como primeira aproximação usa-se

$$\phi(\vec{k}) = \vec{k} \cdot \vec{u} \quad (10.4)$$

onde  $\vec{u}$  é um vetor unitário na direção do campo elétrico aplicado. A justificativa desta escolha é bastante pragmática; ela permite que se faça os cálculos analiticamente e leva a resultados em boa concordância com a experiência.

No seguimento da derivação ainda são utilizadas as seguintes aproximações: (a) superfícies de energia esféricas, (b) modelo de Debye para o espectro de frequência de fônons, (c) processos-N. A teoria de perturbação elétron-fônon fornece a probabilidade de transição.

Considera-se ainda que as interações se dão apenas com

as ondas de rede longitudinais. Após extenso cálculo, cujos detalhes estão em textos como os de Blatt [T1], Ziman [T2], ou Haug [T3], encontra-se

$$\rho_m(T) = 4 C \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^5 J_5 \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \quad (10.5)$$

onde  $C$  é uma constante

$$C = \frac{3\hbar q_0^6 G(0)}{16 e^2 k_F^4 v_F^2 k_B \theta_D}$$

e

$$G(0) = \frac{4\pi}{9} \frac{\mu^2}{N M}$$

com  $\mu$  sendo o potencial químico,  $M$  a massa do íon e  $q_0$  o raio de Debye.  $J_5\left(\frac{\theta}{T}\right)$  é uma integral de Debye:

$$J_5(x) = \int_0^x \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (10.6)$$

A equação (10.5) é a famosa fórmula de Bloch-Grüneisen, que reproduz a dependência em temperatura da resistividade de muitos metais de maneira surpreendentemente boa.

Um esquema conveniente para plotar  $\rho_m(T)$  é através da resistividade reduzida definida por

$$R(t) = \frac{\rho_m(T)}{\rho_m(\theta_D)}$$

que, de acordo com (10.5), deve ser uma função universal da tem

peratura reduzida  $t = T/\theta_D$ .

Em geral, a integral  $J_5(x)$  deve ser avaliada numericamente. Seus valores estão dados na Tabela 1.

A Função  $J_u(x)$

$x \backslash u$	3	5
1.0	0.4798	0.23662
1.2	0.6788	0.47907
1.5	1.0269	1.1199
2	1.706	3.2293
3	3.211	12.771
4	4.579	29.488
5	5.614	50.263
6	6.3033	70.873
8	6.9581	101.48
10	7.1505	116.38
13	7.2061	123.14
20	7.2123	124.42
$\infty$	7.2124	124.43

Tabela 1

Existem, contudo, dois casos limites para os quais expressões analíticas simples são facilmente encontradas por expansões convenientes. Em altas temperaturas,  $\theta_D/T = x \ll 1$ , a variável no integrando de (10.6) fica restrita a valores pequenos. A expansão da exponencial fornece, em mais baixa ordem

$$J_5(x) = \int_0^x z^3 dz = \frac{1}{4} x^4 \quad x \ll 1$$

e de (10.5), obtém-se

$$\rho_m(T) = \frac{C T}{\theta_D} \quad T \gg \theta_D \quad (10.7)$$

Esta equação prediz o comportamento linear de  $\rho_m$  com a temperatura na região de temperaturas altas. Ela é uma aproximação razoavelmente boa até temperaturas tão baixas como  $T = \frac{2}{3} \theta_D$ . Como a temperatura de Debye na maior parte dos metais está abaixo de  $400^\circ\text{K}$ , a equação (10.7) é normalmente válida para temperaturas iguais ou maiores que a temperatura ambiente.

Quando  $x \gg 1$ , pode-se estender o limite superior ao infinito, desde que a contribuição para  $J_5(x)$  de valores grandes de  $z$  será muito pequena. Neste caso,  $J_5(x)$  tende a um valor numérico constante

$$J_5(x) = 5! \zeta(5) = 124.4 \quad x \gg 1$$

onde  $\zeta(y)$  é a função zeta de Riemann. Então, obtém-se

$$\rho_m(T) = 497.6 C \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^5 \quad T \ll \theta_D \quad (10.8)$$

ou seja, em baixas temperaturas, a teoria de Bloch prediz uma lei  $T^5$  para a resistividade ideal.

A temperatura de Debye  $\theta_D$  aparece naturalmente como um importante parâmetro na expressão para a resistividade ideal. Seu valor caracteriza o grau de excitação dos modos vibracionais da rede em qualquer temperatura e, conseqüentemente, a probabilidade de espalhamento elétron-fônon. Segue-se que medidas de  $\rho_m$  contra  $T$  podem servir como meio de determinar  $\theta_D$ . No entanto, encontra-se que a temperatura característica deduzida do calor especí



fico em geral não concorda com o valor obtido a partir de  $\rho_m(T)$ , embora as discrepâncias sejam frequentemente pequenas.

Existem várias causas que contribuem para isto. Entre elas, cita-se o uso da função tentativa mais simples ao resolver-se a equação de Boltzmann, e a forma adotada para o elemento de matriz da interação elétron-fônon. A escolha feita por Bloch é especialmente desafortunada ao desprezar os processos-U. Embora acredite-se que estes processos não tenham importância na região de baixa temperatura, em altas temperaturas não considerá-los implica, certamente, em séria fonte de erro.

Quantitativamente, a teoria de Bloch fornece bons resultados para os metais alcalinos, o que não é surpreendente já que se considera superfícies de Fermi esféricas durante o cálculo. A comparação com a experiência é um pouco mais pobre para os metais nobres e má para os metais polivalentes. Para os metais de transição, em particular, a discrepância em termos quantitativos é muito grande, conforme se vê na Tabela 2.

### 11. A Resistividade Elétrica dos Metais de Transição

Toda a análise da seção anterior não é realmente válida quando a superfície de Fermi apresenta uma anisotropia considerável, particularmente se existirem grupos de elétrons com velocidades muito diferentes. Este é o caso dos metais de transição onde duas bandas sobrepõem-se na superfície de Fermi. Uma delas - a banda de condução (banda-s) - é de largura normal, com massa efetiva igual à massa do elétron livre, e tal que existem

Resistividade Ideal de Alguns Elementos

Elemento	Valência	$\rho(273^{\circ}\text{K})$ $\mu\Omega\text{-cm}$	$\frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{teor}}}$
Na	1	4.27	0.77
K	1	6.3	0.80
Rb	1	11.6	1.31
Cu	1	1.55	1.87
Ag	1	1.50	1.16
Au	1	2.04	3.26
Zn	2	5.45	5.75
Al	3	2.50	3.62
In	3	8.2	8.2
Co	Trans	5.2	14.7
Cr	Trans	15.0	34.2
Fe	Trans	8.7	26.0
Ni	Trans	6.6	9.9
Pt	Trans	9.8	17.2

Tabela 2

aproximadamente tantos elétrons-s quase-livres quantos existem num metal monovalente. A outra banda (banda-d) é estreita e possui uma grande massa efetiva;  $m_d^* \gg m_s^* \approx m_e$ .

As densidades de estados correspondentes são mostrados na figura 5.

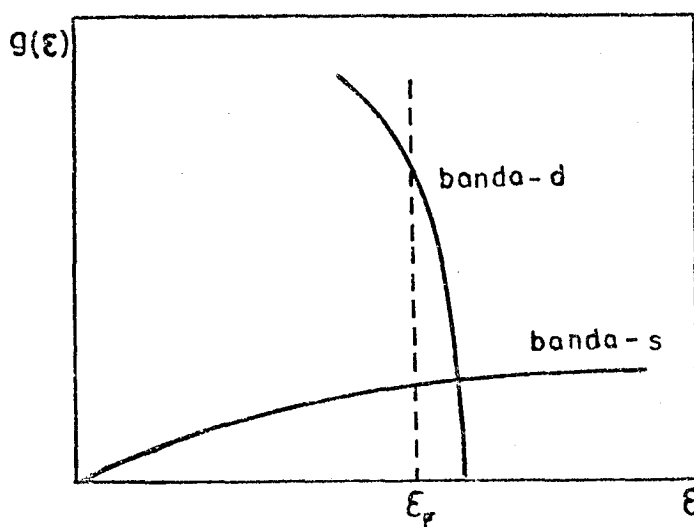


Fig. 5 - Densidade de estados para bandas s e d

Vê-se que  $g_s(\epsilon)$  é relativamente baixa, sendo uma função que varia lentamente com a energia. Por outro lado, a densidade de estados na banda-d,  $g_d(\epsilon)$ , é alta e depende criticamente de  $\epsilon$  próximo a  $\epsilon_F$ .

Embora  $g_d(\epsilon_F) \gg g_s(\epsilon_F)$ , os elétrons na banda-d estreita não são os portadores de carga importantes para a condutividade elétrica.

De fato, segundo a teoria proposta por Mott[4] a corrente é devida principalmente aos elétrons-s. A grande massa efetiva e conseqüente baixa velocidade de Fermi dos elétrons-d limita severamente sua mobilidade. Contudo, a presença da banda-d produz um efeito considerável sobre a condutividade dos elétrons-s. Um elétron na banda-s, próximo à superfície de Fermi, pode ser espalhado num outro estado na banda-s ou num nível vago na banda-d. Como a densidade de estados na banda-d excede largamente a da banda-s, o espalhamento s-d domina o espalhamento s-s, já que a probabilidade de transição é proporcional à densidade final de estados. Como resultado, devido a (3.8), obtêm-se

$$\tau(\epsilon) \propto [g_d(\epsilon)]^{-1} \quad (11.1)$$

Deste modo, o modelo pretende explicar a alta resistividade observada nos metais de transição: em termos simples, a banda-d funciona como um trap no qual os elétrons-s podem ser espalhados.

É claro que a contribuição do espalhamento s-s para a resistividade  $\rho_{ss}$  é a mesma que se não houvessem lacunas-d, e portanto pode-se supor que o elemento de matriz para este processo não será muito diferente de seu valor em metais ordinários.

Observando as idéias de Mott, Wilson [5] estudou o efeito do espalhamento s-d via interação elétron-fônon, considerando para um metal de transição a aproximação de bandas parabólicas com  $m_d^* \gg m_s^*$ .

Se as bandas s e d não se tocam, existirá um valor mínimo de  $q$ , o número de onda do fônon, para que ocorra a transição. Wilson obteve a seguinte expressão para a resistividade

$$\rho_{sd} = A \left( \frac{T}{\theta_D} \right) \int_{\theta_E/T}^{\theta_D/T} \frac{z^3 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} = A \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[ J_3 \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - J_3 \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \right]$$

onde  $A$  é uma constante e  $k_B \theta_E = \hbar \omega_E$ , com  $\omega_E$  sendo a frequência correspondente ao valor mínimo de  $|\vec{q}|$  necessário para excitar as transições s-d. Assim, pode-se esperar que para  $T < \theta_E$ , a resistividade varie como

$$\rho_{sd} \propto \exp[-\theta_E/T] \quad (11.3)$$

Este comportamento exponencial não é verificado experimentalmente, o que poderia indicar alguma deficiência no modelo de Mott. No entanto, as superfícies de Fermi verdadeiras não são esféricas e o contato entre elas é perfeitamente possível; o valor mínimo de  $q$  é, então, zero. Isto se aplica, contudo, somente àqueles elétrons cujos níveis de energia estão ao longo das interações.

Assim, na ausência de um conhecimento detalhado da forma da superfície de Fermi, a discussão fica prejudicada. No entanto, se for extenso o contato entre as bandas, novamente se ob

têm uma lei  $T^5$  como na fórmula de Bloch-Grüneisen, o que também não está de acordo com a variação em  $T^2$  observada para a maioria dos metais de transição em baixas temperaturas.

**METAIS FERROMAGNÉTICOS.** É fato bem conhecido que nos metais de transição, as propriedades eletrônicas de transporte são intimamente relacionadas ao estado magnético. Em particular, as resistividades dos metais ferromagnéticos exibem uma dependência forte com a temperatura justamente nos intervalos de temperatura nos quais a ordem magnética varia de modo significativo. Existem dois tratamentos gerais para a compreensão destes fenômenos. O primeiro é o modelo de bandas de Mott, no qual a dependência não-usual com  $T$  é associada com aumento dos estados-d eletrônicos disponíveis para espalhamento quando a magnetização espontânea decresce. No segundo formalismo, os momentos magnéticos desordenados são considerados como centros espalhadores adicionais para os elétrons de condução e a dependência com a temperatura da resistividade reflete variações no grau de ordem magnética.

No modelo itinerante para um metal ferromagnético puro a banda-d é aproximadamente completa. Acima da temperatura de Curie, existe igual número de estados vacantes d (ou lacunas-d) para ambas as orientações de spin. Contudo, para  $T < T_C$  o número de elétrons com spin-up ( $\uparrow$ ), por exemplo, decresce enquanto que a banda-d spin-down ( $\downarrow$ ) vai sendo gradualmente preenchida até que em  $T = 0$  K existem somente lacunas- $(\uparrow)$ .

Então, descreve-se a polarização magnética como um aumento do número de elétrons com spin ( $\downarrow$ ) às expensas daqueles com spin ( $\uparrow$ ). Mas, pelo princípio da exclusão existe apenas uma densidade de estados disponível, de modo que o nível de Fermi dos

elétrons ( $\downarrow$ ) é levantado e dos elétrons ( $\uparrow$ ) é abaixado.

Naturalmente, os dois níveis voltam à coincidência e o sistema estabiliza-se pela interação que causa o ferromagnetismo.

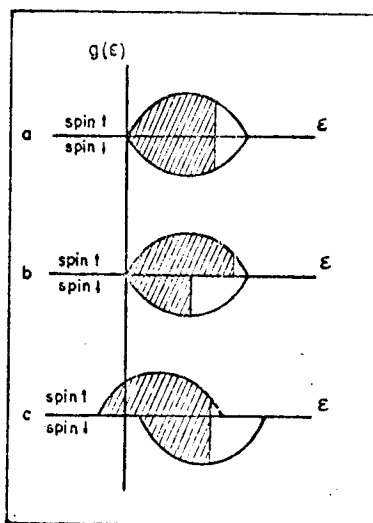


Fig. 6 - Modelo de bandas do ferromagnetismo  
 (a) não-polarizado; (b) magneticamente polarizado; (c) estavelmente polarizado

Agora, considera-se o efeito de uma corrente devida aos elétrons-s cujo espalhamento se verifica principalmente para os estados-d. Se somente os estados-d com spin ( $\uparrow$ ) estão desocupados, então os elétrons-s de spin ( $\downarrow$ ) não podem ser espalhados por fônons; assim a resistividade num metal polarizado pode ser substancialmente menor que num metal desmagnetizado.

Abaixo de  $T_C$ , a densidade de estados  $g_d(\epsilon)$  depende da orientação de spin, e para uma dada orientação dependerá da temperatura através da dependência em temperatura da magnetização  $M(T)$ .

Como o espalhamento por fônons não pode induzir inversão de spin, um elétron  $s(\uparrow)$  pode espalhar tanto num estado vazio  $s(\uparrow)$  ou  $d(\uparrow)$  e similarmente para um elétron  $s(\downarrow)$ . Portanto, pode-se visualizar as bandas- $s$  spin  $(\uparrow)$  e spin  $(\downarrow)$  separadamente e considerar os espalhamentos  $s(\uparrow) \rightarrow d(\uparrow)$  e  $s(\downarrow) \rightarrow d(\downarrow)$  independentemente. Em vista de (11.1), então, obtém-se

$$\frac{1}{\tau_{sd}(\uparrow)} \propto g_d(\uparrow) \quad \text{e} \quad \frac{1}{\tau_{sd}(\downarrow)} \propto g_d(\downarrow) \quad (11.4)$$

Supondo-se que o topo da banda- $d$  é aproximadamente parabólico, a densidade de estados deve ser proporcional a  $[T^2]$

$$\left[ 1 + \frac{M(T)}{M(O)} \right]^{1/3}$$

para elétrons de spin  $(\uparrow)$  ou  $(\downarrow)$ . Assim, para elétrons de spin  $(\uparrow)$ , espera-se que a resistividade seja da forma

$$\rho(\uparrow) = \rho_{ss} + \rho_{sd} \left[ 1 - \frac{M(T)}{M(O)} \right]^{1/3} \quad (11.5)$$

Uma expressão similar será válida para os elétrons da banda- $s$   $(\downarrow)$ . Então, estes elétrons serão essencialmente diferentes e a condutividade total será dada pela soma das condutividades em cada uma das sub-bandas- $s$

$$\sigma = \sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow) \quad (11.6)$$

Para exemplificar a discussão acima, apresenta-se esquemáticamente na Figura 7, as curvas para as densidades de esta

dos em níquel para os elétrons spin ( $\uparrow$ ) e spin ( $\downarrow$ ). Na superfície de Fermi

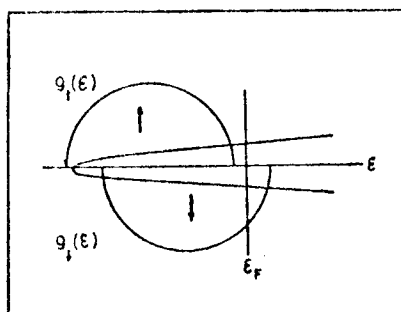


Fig. 7 - Estrutura de bandas para o níquel;  
semi-círculo: densidade de estados  
para a banda-d

spin ( $\uparrow$ ) existem somente estados de elétrons de condução, ao passo que na superfície spin ( $\downarrow$ ) existem estados-d, além dos estados-s de condução. Como a resistividade elétrica é, em primeira ordem, proporcional a densidade de estados, pode-se esperar que  $\rho(\uparrow)$  e  $\rho(\downarrow)$  sejam marcadamente diferentes neste caso. Na ausência de acoplamento spin-órbita, não existem estados da banda-d no nível de Fermi para spin ( $\uparrow$ ), de modo que todos os processos de espalhamento são  $s(\uparrow) \rightarrow s(\uparrow)$ . Para a sub-banda  $s(\downarrow)$  existem processos adicionais, via fônon, que terminam nos estados  $d(\downarrow)$ .

No modelo alternativo para a resistividade dos metais ferromagnéticos, chamado de "desordem de spin", os elétrons-d são considerados como localizados em seus átomos e não formando uma banda. A discussão em termos de espalhamento s-d então não é mais válida. Torna-se necessário supor a existência de uma interação de troca s-d do tipo Heisenberg, com uma energia dependente da



orientação do spin do elétron de condução em relação ao spin do elétron magnético fixo e próximo ao local onde passa o portador. Se uma interação deste tipo for suficientemente forte, o campo de troca de uma rede de spins localizados, direcionalmente ordenados de modo aleatório, pode conduzir a um termo apreciável na resistência elétrica. É óbvio que se todos os momentos-d estiverem alinhados paralelamente, esta interação não terá efeito nos elétrons, já que estará satisfeita a condição de periodicidade.

Em altas temperaturas, ou seja, próximo à temperatura de Curie, as teorias repousam numa aproximação de campo molecular. Acima da temperatura de Curie ou de Néel a resistividade magnética fica independente da temperatura [6].

A Figura 8 mostra a contribuição de desordem de spin para a resistividade do ferro, calculada por Weiss e Marotta [7].

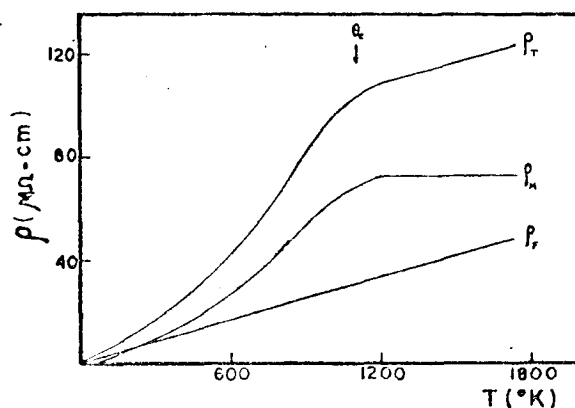


Fig. 8 -  $\rho_M$  - resistividade por desordem de spin  
 $\rho_F$  - resistividade devido a fônons  
 $\rho_T$  - resistividade total (experimental) [7]

Em baixas temperaturas, a resistividade por desordem de spin pode ser discutida em termos de espalhamento dos elétrons de condução por ondas de spin. Esta contribuição é substancial e as teorias de banda única de Kasuya [8] e de Mannari [9] predizem a dependência em  $T^2$  em temperaturas muito baixas (abaixo de  $10^{\circ}\text{K}$  para Fe, Co e Ni) o que realmente é observado.

As teorias de Kasuya e Mannari excluem a possibilidade de transição interbandas. Introduzindo uma distinção entre elétrons magnéticos localizados e elétrons-d itinerantes, Goodings [10] considerou a possibilidade de transição s-d via espalhamento elétron-magnon e obteve que este mecanismo é inefetivo em temperaturas muito baixas, mas pode ser até uma ordem de grandeza mais forte que o espalhamento de banda única em temperaturas acima de  $20^{\circ}\text{K}$ .

Neste ponto, convém ressaltar que o espalhamento elétron-magnon na interação de troca pode ocasionar inversão de spin do elétron envolvido [11].

Os mecanismos de espalhamento s-d e por desordem de spin diferem de uma maneira fundamental.

Como se discutiu, no modelo de Mott a característica nova é a presença de uma banda estreita cuja densidade de estados efetiva varia com a magnetização; neste caso, o acoplamento básico elétron-espalhador (seja fônon ou impureza) não é alterado. Em contraste, o espalhamento por desordem de spin é uma nova interação que introduz uma nova razão de relaxação.

Um meio de se determinar qual dos dois modelos é mais apropriado para a descrição da resistividade de um metal ferromagnético é fornecido pelo estudo de ligas diluídas. O seguinte

argumento de Coles [12] ilustra a diferença dos efeitos dos solutos na resistividade para a desordem de spin e para o modelo de bandas. Numa aproximação grosseira mas útil, a resistividade é escrita como

$$\rho = [P_A + P_T + P_S] F \quad (11.7)$$

onde  $P_A$ ,  $P_T$  e  $P_S$  representam as perturbações produzidas pelas desordens atômicas, térmicas e de spin e  $F$  é um fator que depende da configuração eletrônica e envolve a densidade de estados para os quais os elétrons de condução podem ser espalhados. No modelo de bandas,  $P_S = 0$  e toda a dependência anômala da resistividade com a temperatura é associada com  $F$ . No modelo de desordem de spin,  $F$  é uma constante e a perturbação  $P_S$  varia com a temperatura.

A adição de átomos de soluto em quantidades diluídas aumentará  $P_A$  e a resistividade do soluto  $\rho_R(T)$ , que pode ser determinada experimentalmente de

$$\rho_R(T) = \rho_{\text{liga}}(T) - \rho_{\text{matriz}}(T) \quad , \quad (11.8)$$

será  $P_A F$ . No modelo de Mott,  $\rho_R$  é fortemente dependente da temperatura através do fator  $F$ . Por outro lado, a predição do modelo de desordem de spin é que  $\rho_R$  seja independente de  $T$ .

Coles indica que o espalhamento por desordem de spin é predominante no ferro e nas terras raras ao passo que o modelo itinerante é uma boa aproximação para o cobalto e o níquel. Para este último, no entanto, estudos recentes em ligas diluídas [13]

favorecem o modelo de desordem de spin em temperaturas maiores que  $\frac{T_C}{2}$ .

Deve-se ressaltar também que nenhum destes modelos pode explicar a dependência em  $T^2$  que também é observada na resistividade dos metais de transição não-ferromagnéticos em baixas temperaturas. Uma explanação satisfatória envolve espalhamento elétron-elétron

## 12. Espalhamento Elétron-Elétron

O movimento coletivo do gás de elétrons num metal, produz uma blindagem efetiva da sua interação coulombiana mútua, deixando apenas uma interação residual de curto alcance da forma

$$V(R) = \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \exp\{-\lambda |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|\} \quad (12.1)$$

onde  $\lambda$  é o que se chama parâmetro de blindagem e  $\frac{1}{\lambda}$  é da ordem do raio de Wigner-Seitz. Pode-se calcular os elementos de matriz para esta interação e verificar sua contribuição para a resistividade. À primeira vista, esta poderia ser significativa desde que os elétrons, agora vistos como centros espalhadores, existem em profusão num metal.

Contudo, o espalhamento elétron-elétron normal não pode contribuir para a resistividade elétrica porque em tais colisões carga e momentum são conservados: se os elétrons estão simplesmente fluindo pelo metal, a troca de momentum entre quaisquer dois deles é irrelevante. A situação é bastante similar à

condução de rede, onde processos N fônon-fônon não têm contribuição à resistência térmica.

Porém existe a possibilidade de ocorrer processos-U, onde haveria a variação líquida de um vetor da rede recíproca na colisão. Estes espalhamentos podem contribuir para a resistividade. A magnitude desta contribuição é, porém, grandemente reduzida pela operação do princípio de exclusão. Para um espalhamento elétron-elétron N ou U ocorrer é necessário que ambos os estados iniciais estejam ocupados e ambos os estados finais estejam vazios. Todos os estados devem estar no intervalo  $k_B T$  próximos à energia de Fermi. Esta dupla aplicação do princípio da exclusão reduz a razão de transição por um fator  $\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2$  e responde pela dependência em  $T^2$  da resistividade calculada. Porém, este comportamento não é observado num metal comum, o que sugere que esta contribuição para a resistência total seja muito fraca.

Os metais de transição apresentam um caso um pouco diferente. Num modelo de duas bandas tem-se elétrons-s e elétrons-d cujas massas efetivas são diferentes, e então a colisão de um elétron-s quase-livre com um elétron-d, que pouco se move, possui um forte efeito na condutividade [14]. Esta contribuição se torna tanto mais apreciável quanto maior for a razão entre as massas efetivas  $m_d^* / m_s^*$ , e pode tornar-se dominante em baixas temperaturas já que a contribuição elétron-fônon, neste intervalo, decresce com  $T^5$ .

Deve-se observar que este mecanismo de espalhamento não estaria presente num modelo de elétron-d localizado, porque então não haveria colisões entre os elétrons s e d, exceto do tipo desordem de spin.

## III - DESVIOS DA REGRA DE MATTHIESSEN (DRM)

13. Causas de DRM

O estudo dos desvios da regra de Matthiessen em ligas diluídas tem assumido uma importância decisiva para a melhor compreensão dos detalhes da estrutura eletrônica dos metais.

A forma de  $\Delta(T, c)$ , definido em (8.8), mostra uma considerável variedade, particularmente em baixas temperaturas. As principais características das variações de  $\Delta(T, c)$  com a temperatura observadas experimentalmente são esquematizadas na Figura 9.

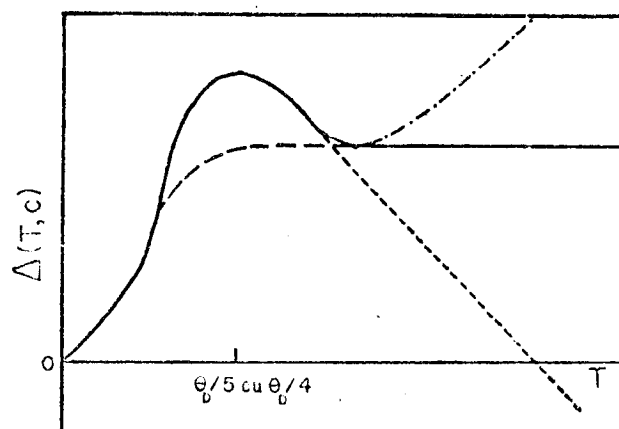


Fig. 9 - Formas mais comuns para  $\Delta(T, c)$

Em baixas temperaturas,  $\Delta(T, c)$  é positiva e cresce rapidamente com a temperatura. Em altas temperaturas, usualmente  $\Delta(T, c)$  consiste de um termo constante e um termo que varia de maneira aproximadamente linear com  $T$ . Em temperaturas intermediárias

rias,  $\Delta(T, c)$  pode mostrar um máximo relativo na vizinhança de  $\theta_D/4$  ou  $\theta_D/5$ . Se o máximo aparece, quase que invariavelmente, ele cresce em magnitude relativa e desloca-se para temperaturas mais baixas quando a concentração de impureza decrescer (Figura 10)

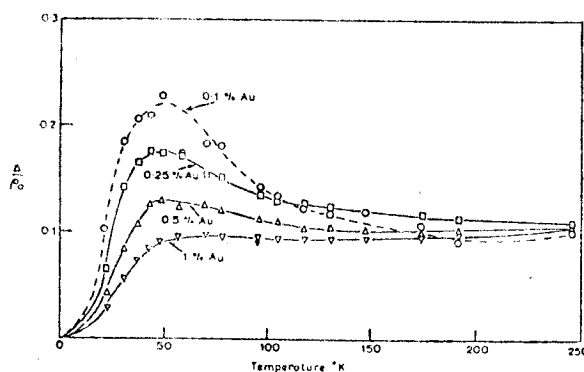


Fig. 10 - DRM para ligas AgAu[15]

Várias causas tem sido propostas como fonte dos DRM observados em ligas substitucionais. Naturalmente, nem todos os mecanismos propostos são igualmente importantes; alguns são importantes apenas para sistemas específicos; a maior parte é relevante somente em certos intervalos de temperatura.

No caso de ligas não-magnéticas, os mecanismos físicos acreditados como os mais importantes causadores de desvios da regra de Matthiessen são listados abaixo, juntamente com o intervalo de temperatura em que predominam:

- (1) Diferenças na superfície de Fermi, nas funções de onda eletrônicas ou na estrutura de bandas da liga com relação ao metal hospedeiro (alta temperatura)

- (2) Variações, na liga, do volume atômico médio em função da temperatura (alta temperatura)
- (3) Variações no número efetivo de elétrons de condução (alta temperatura)
- (4) Variações no espectro de fônons devido a diferenças entre as massas médias ou constantes de força na liga e no metal hospedeiro (baixa temperatura)
- (5) Modos locais no espectro de fônons - impurezas leves (alta temperatura)
- (6) Modos quasi-locais no espectro de fônons - impurezas pesadas (temperaturas baixa e intermediária)
- (7) Interferência entre espalhamento por fônons e impurezas (alta temperatura)
- (8) Espalhamento inelástico, elétron-fônon (temperatura intermediária)
- (9) Espalhamento inelástico elétron-impureza (baixa temperatura)
- (10) Espalhamento anisotrópico (todas as temperaturas)
  - (a) espalhamento em duas bandas independentes de elétrons
  - (b) espalhamento elétron-fônon anisotrópico devido a anisotropia na superfície de Fermi, no espectro de fônons ou devido a processos Umklapp
  - (c) espalhamento elétron-impureza anisotrópico devido à anisotropias do potencial da impureza
- (11) Fônon drag (baixa temperatura)
- (12) Perda de simetria translacional na liga (baixa temperatura)



As teorias propostas com base nestes efeitos são discutidas num excelente trabalho apresentado por Bass em 1972 [16]. No entanto, o presente estudo restringe-se apenas ao modelo de espalhamento em duas bandas de elétrons, porque suas idéias fundamentais são as mesmas utilizadas na teoria do DRM em ligas dos metais ferromagnéticos.

Pode-se ainda mencionar que não somente impurezas substitucionais produzem desvios da regra de Matthiessen; tem-se observado  $\Delta(T, c)$  devido a efeito de forma; ou após deformação plástica; e para vacâncias e átomos intersticiais.

#### 14. Espalhamento Anisotrópico - O Modelo de Duas Bandas

A primeira investigação dos efeitos de espalhamento anisotrópico nos desvios da regra de Matthiessen foi feita por Sondheimer e Wilson [17] que estudaram as propriedades de transporte de um metal com duas bandas parabólicas de elétrons. Eles supuseram que as resistividades de cada banda obedeceriam separadamente a regra de Matthiessen:

$$\rho_1(T, c) = \rho_{m_1}(T) + \rho_{o_1}(c)$$

e

(14.1)

$$\rho_2(T, c) = \rho_{m_2}(T) + \rho_{o_2}(c)$$

Se os elétrons nas duas bandas são independentes, suas condutividades são aditivas, fornecendo

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (14.2)$$

Então não é mais possível expressar-se a resistividade total do metal (com impurezas diluídas) como a soma de um termo residual que dependa somente de  $\rho_{o1}$  e  $\rho_{o2}$  e um termo ideal dependente de  $\rho_{m1}$  e  $\rho_{m2}$ .

A resistividade total da liga diluída será a de uma associação em paralelo

$$\rho_{\ell}(T, c) = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{[\rho_{m1}(T) + \rho_{o1}(c)] [\rho_{m2}(T) + \rho_{o2}(c)]}{\rho_{m1}(T) + \rho_{m2}(T) + \rho_{o1}(c) + \rho_{o2}(c)} \quad (14.3)$$

Agora define-se  $\rho_o$  como a resistividade quando  $\rho_{m1}(T) = \rho_{m2}(T) = 0$ , ou seja, quando  $T = 0$

$$\rho_o(c) = \frac{\rho_{o1}(c) \rho_{o2}(c)}{\rho_{o1}(c) + \rho_{o2}(c)} \quad (14.4)$$

e  $\rho_m(T)$  como a resistividade quando  $\rho_{o1}(c) = \rho_{o2}(c) = 0$ .

$$\rho_m(T) = \frac{\rho_{m1}(T) \rho_{m2}(T)}{\rho_{m1}(T) + \rho_{m2}(T)} \quad (14.5)$$

Daí, o desvio  $\Delta(T, c)$  da regra de Matthiessen será da do por

$$\Delta(T, c) = \rho_2(T, c) - [\rho_o(c) + \rho_m(T)] = \quad (14.6)$$

$$= \frac{[\rho_{o_2}(c) \rho_{m_1}(T) - \rho_{o_1}(c) \rho_{m_2}(T)]^2}{[\rho_{c_1}(c) + \rho_{o_2}(c)] [\rho_{m_1}(T) + \rho_{m_2}(T)] [\rho_{o_1}(c) + \rho_{o_2}(c) + \rho_{m_1}(T) + \rho_{m_2}(T)]}$$

A equação (14.6) mostra que  $\Delta(T, c)$  é sempre positiva e pode ser fortemente dependente da temperatura.

Introduzindo  $\alpha = \rho_{o_2} / \rho_{o_1}$  e  $\mu = \rho_{m_2} / \rho_{m_1}$ , obtêm-se

$$\Delta(T, c) = \frac{\rho_{o_1} \rho_{m_1} (\alpha - \mu)^2}{(1+\alpha)(1+\mu) [\rho_{o_1}(1+\alpha) + \rho_{m_1}(1+\mu)]}$$

Usando as definições (14.4) e (14.5) na expressão acima, vem

$$\Delta(T, c) = \frac{\rho_m(T) \rho_o(c) (\alpha - \mu)^2}{\mu(1+\alpha)^2 \rho_o(c) + \alpha(1+\mu)^2 \rho_m(T)} \quad (14.7)$$

Dividindo numerador e denominador por  $(\alpha - \mu)^2$  obtêm-se

$$\Delta(T, c) = \frac{\rho_m(T) \rho_o(c)}{\gamma \rho_o(c) + \delta \rho_m(T)} \quad (14.8)$$

onde  $\gamma = \frac{\mu(1+\alpha)^2}{(\alpha - \mu)^2}$  e  $\delta = \frac{\alpha(1+\mu)^2}{(\alpha - \mu)^2}$  são parâmetros estritamente positivos.

No limite  $\rho_m(T) \ll \rho_o(c)$  a equação (14.8) prediz que  $\Delta(T, c)$  será proporcional a  $\rho_m(T)$  e independente de  $\rho_o(c)$ . Por outro lado, no limite  $\rho_m(T) \gg \rho_o(c)$  ela prediz que  $\Delta(T, c)$  será proporcional a  $\rho_o(c)$  e independente de  $\rho_m(T)$ . Se  $\alpha$  e  $\mu$  forem independentes da temperatura,  $\Delta(T, c)$  terá a forma da Figura 11. Naturalmente se  $\alpha$  e  $\mu$  variarem com  $T$ ,  $\Delta(T, c)$  pode possuir as mais diferentes formas, sendo por exemplo possível obter-se um máximo

relativo.

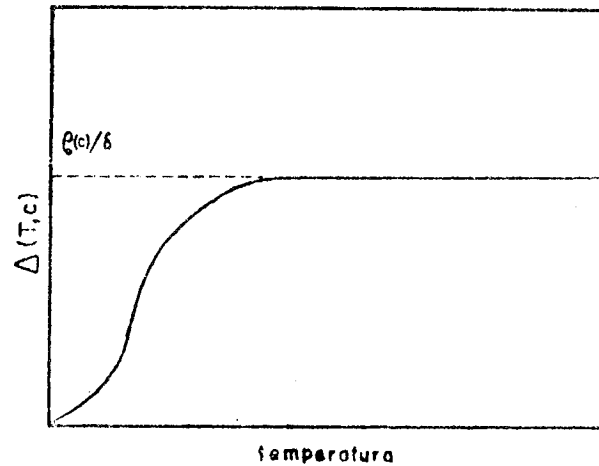


Fig. 11 - DRM para o modelo de duas bandas com  $\gamma$  e  $\delta$  constantes.

Dois anos após o trabalho de Sondheimer e Wilson, Kohler [18] usou o princípio variacional para investigar a natureza de  $\Delta(T, c)$  quando o operador que descreve o espalhamento de elétrons na liga é a soma de operadores separados, que descrevem o espalhamento por fônons e por impurezas respectivamente. Usando argumentos simples, delineados na seção 8, ele mostrou que uma equação da forma (14.8) representa um limite superior para  $\Delta(T, c)$  e que os parâmetros  $\delta$  e  $\gamma$  devem ser estritamente positivos.

Autores mais recentes tem preferido escrever a equação (14.8) numa forma ligeiramente modificada

$$\frac{\rho_o(c)}{\Delta(T, c)} = \delta + \gamma \frac{\rho_o(c)}{\rho_m(T)} \quad (14.9)$$

e esta relação é conhecida como "relação KSW" (Kohler-Sondheimer-Wilson). Num modelo de duas bandas, os "coeficientes KSW"  $\delta$  e  $\gamma$  dependem das anisotropias de espalhamento.

A derivação original da equação (14.7) foi baseada na hipótese de que os elétrons de condução pudessem ser separados em duas bandas parabólicas independentes. Contudo, exatamente o mesmo formalismo matemático pode ser aplicado a dois grupos diferentes de elétrons que possam ser tratados independentemente um do outro numa única banda de forma complexa.

Por exemplo, os "neck electrons" e os "belly electrons" [15] aos quais se atribui tempos de relaxação diferentes para espalhamento por fônons ou por impurezas.

Outro exemplo é dos elétrons-s num metal ferromagnético. Neste caso, tem-se duas sub-bandas: a dos elétrons ( $\uparrow$ ) com spins paralelos à direção da magnetização espontânea e os elétrons ( $\downarrow$ ), antiparalelos.

Então, define-se

$$\alpha = \frac{\rho_o(\downarrow)}{\rho_o(\uparrow)} \quad e \quad \mu = \frac{\rho_m(\downarrow)}{\rho_m(\uparrow)} \quad (14.10)$$

Assim definida, a anisotropia  $\alpha$  não deve variar com a temperatura.

#### 14. Ligas Ferromagnéticas - Condução por Duas Correntes

Apenas recentemente tem-se realizado estudos quantitativos do desvio de regra de Matthiessen em ligas dos metais de

transição magnéticos: cromo, ferro, cobalto e níquel. As medidas referenciadas na literatura foram feitas a partir de 1966.

Os autores que trabalharam neste assunto tem identificado, geralmente, como fonte de DMR o espalhamento anisotrópico resultante da condução por dois grupos de elétrons com diferentes direções de spin.

No entanto, o modelo simples descrito na secção anterior, na maior parte dos casos, não é capaz de explicar a dependência com a temperatura da resistividade dos metais ou ligas ferromagnéticas. Foi então introduzido, fenomenologicamente, por Campbell e seus colaboradores em 1967 [19] um modelo que tem obtido grande sucesso na interpretação das propriedades de transporte neste material. O novo modelo, chamado de "condução por duas correntes" conserva as características essenciais do anterior mas inclui processos de inversão de spin que tendem a equalizar as duas correntes. Neste tipo de espalhamento, chamado de "mistura de spin", os elétrons passam de uma direção de spin para a outra permitindo a transferência de momentum de uma sub-banda para outra, sendo no entanto conservado o momentum eletrônico total. Isto quer dizer que o processo de mistura de spin é não-resistivo, mas pode fazer com que o elétron inverta sua direção de spin várias vezes entre espalhamentos não-elásticos e neste sentido contribui para a equalização das duas correntes eletrônicas. Assim, além de  $\rho(\uparrow)$  e  $\rho(\downarrow)$  é introduzida na expressão para a resistência total da liga uma resistividade puramente formal,  $\rho(\uparrow\downarrow)$ , de mistura de spins.

A expressão para resistividade elétrica, a princípio obtida utilizando-se argumentos cinéticos, foi derivada numa ba

se teórica mais consistente por Fert [20] [21], fazendo uso do princípio variacional.

Relembrando (5.7), a equação de Boltzmann pode ser escrita

$$\chi = P \phi(k, \sigma) \quad (15.1)$$

onde agora toma-se o cuidado de dividir os elétrons em dois grupos de acordo com seu spin  $\sigma$ . Escolhe-se uma função tentativa  $\phi(\vec{k}, \sigma)$  na forma de uma combinação linear de duas funções  $\psi_{\sigma}(\vec{k})$ , onde  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$  :

$$\phi(\vec{k}, \sigma) = \sum_{\sigma} \eta_{\sigma} \psi_{\sigma}(\vec{k}) \quad (15.2)$$

onde os coeficientes  $\eta_{\sigma}$  são parâmetros a serem ajustados, enquanto as funções  $\psi_{\sigma}(\vec{k})$  são não-nulas apenas para o grupo  $\sigma$  de elétrons. Supõe-se ainda que a mesma forma de função  $\psi_{\sigma}(\vec{k})$  é válida seja qual for o processo de espalhamento, ou seja a distribuição da razão de relaxação dentro de um dado grupo de elétrons é considerado independente do tipo de espalhamento. Já os valores relativos  $\eta_{\sigma}$  dependerão do espalhador. De fato, esta é a hipótese implícita para quase todos os modelos de duas correntes.

O princípio variacional leva à determinação de  $\phi(\vec{k}, \sigma)$  minimizando-se

$$\frac{\langle \phi, P\phi \rangle}{\{\langle \phi, \chi \rangle\}^2}$$

De acordo com (5.9), (5.18), (5.19) e (6.2), isto leva

às seguintes equações para os parâmetros  $\eta_{\sigma}$ :

$$\chi_{\sigma} = \sum_{\sigma'} P_{\sigma\sigma'} \eta_{\sigma'} \quad (15.3)$$

com

$$\chi_{\sigma} = -ek_B T \int \psi_{\sigma}(\vec{k}) [\vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E}] \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon(\vec{k})} d\vec{k}$$

e (15.4)

$$P_{\sigma\sigma'} = \frac{1}{2} \iint [\psi_{\sigma}(\vec{k}) - \psi_{\sigma}(\vec{k}')] P(\vec{k}, \vec{k}') [\psi_{\sigma'}(\vec{k}) - \psi_{\sigma'}(\vec{k}')] d\vec{k} d\vec{k}'$$

A corrente total pode ser facilmente relacionada aos valores  $\eta_{\sigma}$  e segundo (6.11) a expressão para a resistividade fica dada por

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{\sigma\sigma'} \chi_{\sigma} (P^{-1})_{\sigma\sigma'} \chi_{\sigma'} \quad (15.5)$$

ou explicitamente

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{P^2(\uparrow\downarrow) - P(\uparrow\uparrow)P(\downarrow\downarrow)} \left[ 2\chi(\uparrow)\chi(\downarrow)P(\uparrow\downarrow) - \chi^2(\uparrow)P(\downarrow\downarrow) - \chi^2(\downarrow)P(\uparrow\uparrow) \right]$$

sendo  $\chi(\sigma)$  calculado para um campo elétrico unitário.

Definindo-se

$$\begin{aligned} \rho(\uparrow) &= \frac{1}{\chi^2(\uparrow)} [P(\uparrow\uparrow) + P(\uparrow\downarrow)] \\ \rho(\downarrow) &= \frac{1}{\chi^2(\downarrow)} [P(\downarrow\downarrow) + P(\uparrow\downarrow)] \\ \rho(\uparrow\downarrow) &= -\frac{1}{\chi(\uparrow)\chi(\downarrow)} P(\uparrow\downarrow) \end{aligned} \quad (15.6)$$



a expressão para  $\rho$  se torna

$$\rho = \frac{\rho(\uparrow)\rho(\downarrow) + \rho(\uparrow\downarrow) \{ \rho(\uparrow) [\chi(\uparrow)/\chi(\downarrow)] + \rho(\downarrow) [\chi(\downarrow)/\chi(\uparrow)] \}}{\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow) + \rho(\uparrow\downarrow) \{ [\chi(\uparrow)/\chi(\downarrow)] + [\chi(\downarrow)/\chi(\uparrow)] + 2 \}} \quad (15.7)$$

Tendo em vista que as partes  $(\uparrow)$  e  $(\downarrow)$  da superfície de Fermi não são muito diferentes, considera-se  $\chi(\uparrow) = \chi(\downarrow)$ , resultando

$$\rho = \frac{\rho(\uparrow)\rho(\downarrow) + \rho(\uparrow\downarrow)\{\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow)\}}{\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow) + 4\rho(\uparrow\downarrow)} \quad (15.8)$$

Esta é a expressão simples para a resistividade de metais ferromagnéticos, também encontrada por Campbell[19]. Esta derivação confirma a generalidade desta expressão para um modelo de duas bandas que inclua espalhamento interbandas. De (15.6) verifica-se que as resistividades  $\rho(\uparrow)$ ,  $\rho(\downarrow)$  e  $\rho(\uparrow\downarrow)$  dependem linearmente do operador espalhamento, de modo que diferentes processos de espalhamento fornecem contribuições aditivas para as três resistividades. Isto justifica a aplicação da regra de Matthiessen nos três casos. Assim, numa liga diluída as resistividades  $\rho(\sigma)$  em cada sub-banda são escritas como a soma de dois componentes: um depende da temperatura e caracterizando a matriz pura,  $\rho_m(T, \sigma)$ , e um termo residual independente da temperatura,  $\rho_0(\sigma)$ , que caracteriza a impureza. Em geral,  $\rho_0(\sigma)$  é diretamente proporcional a concentração. Então,

$$\rho(T, \sigma) = \rho_m(T, \sigma) + \rho_0(\sigma) \quad (15.9)$$

A maior parte dos autores tem considerado que não há mistura de spin residual. No entanto, um termo de temperatura zero,  $\rho_0(\uparrow\uparrow)$ , introduzido fenomenologicamente [22] [23], explica o comportamento de alguns parâmetros experimentais em ligas nas quais a resistividade residual é abaixo de  $1\mu\Omega\text{-cm}$ .

Substituindo (15.9) em (15.8) a resistividade de uma liga ferromagnética diluída fica

$$\rho_{\ell} = \frac{[\rho_m(\uparrow) + \rho_0(\uparrow)] [\rho_m(\downarrow) + \rho_0(\downarrow)] + \rho(\uparrow\downarrow) \{ \rho_m(\uparrow) + \rho_m(\downarrow) + \rho_0(\uparrow) + \rho_0(\downarrow) \}}{\rho_m(\uparrow) + \rho_m(\downarrow) + \rho_0(\uparrow) + \rho_0(\downarrow) + 4 \rho(\uparrow\downarrow)} \quad (15.10)$$

Em  $T = 0$ , a resistividade da liga dependerá somente da natureza da impureza e reduz-se a

$$\rho_{\ell}(0) = \rho_0 = \frac{\rho_0(\uparrow) \rho_0(\downarrow)}{\rho_0(\uparrow) + \rho_0(\downarrow)} \quad (15.11)$$

se  $\rho_0(\uparrow\downarrow) = 0$ . Normalmente,  $\rho_0 = c \times \text{constante}$ .

Em  $T \neq 0$ , as resistividades  $\rho(\sigma)$  de um metal ferromagnético forte, onde uma das bandas-d ( $d\uparrow$ ) está completa, serão compostos das seguintes contribuições [24] [25]:

$$\begin{aligned} \rho_m(\downarrow) &= \rho_i(\downarrow) + \rho_i^d(\downarrow) + \rho_B^d(\downarrow) + \bar{\rho}_M(\uparrow\downarrow) \\ \rho_m(\uparrow) &= \rho_i(\uparrow) + \rho_M^d(\uparrow) + \bar{\rho}_M(\uparrow\downarrow) \end{aligned} \quad (15.12)$$

O termo  $\rho_i(\sigma)$  representa a resistividade da banda  $\sigma$  suporta única, e traduz as transições elétron-fônon  $s_{\sigma}-s_{\sigma}$ . A presença da banda  $s_{-\sigma}$  introduz um termo de acoplamento  $\bar{\rho}_M(\sigma, -\sigma)$  devido aos mecanismos de difusão elétron-magnon  $s_{\sigma}-s_{-\sigma}$ . Estes pro

cessos não conservam momentum e não devem ser confundidos com a mistura de spin. A existência da banda-d( $\uparrow$ ) não completa ocasiona: (1) na banda s( $\uparrow$ ) transições s( $\uparrow$ )-d( $\uparrow$ ) devido ao espalhamento elétron-magnon,  $\rho_M^d(\uparrow)$ ; (2) na banda s( $\uparrow$ ) transições elétron-elétron do tipo Baber,  $\rho_B^d(\uparrow)$  [14] e transições elétron-fônon do tipo Wilson,  $\rho_i^d(\uparrow)$  [5].

O termo de mistura de spin também tem sido investigado teoricamente na aproximação do tempo de relaxação. Neste formalismo propõe-se três tempos de relaxação e o ponto de partida é um sistema de duas equações de Boltzmann acopladas:

$$\begin{aligned} e \vec{E} \cdot \vec{v} \left( \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) &= - \frac{f(\uparrow) - f_0}{\tau(\uparrow)} - \frac{f(\uparrow) - f(\downarrow)}{\tau(\uparrow\downarrow)} \\ e \vec{E} \cdot \vec{v} \left( \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) &= - \frac{f(\downarrow) - f_0}{\tau(\downarrow)} - \frac{f(\downarrow) - f(\uparrow)}{\tau(\uparrow\downarrow)} \end{aligned} \quad (15.13)$$

A expressão que se obtém para a resistividade elétrica é exatamente a mesma (15.8) [26] com

$$\rho(\uparrow) = \frac{m^*}{n e^2 \tau(\uparrow)}, \quad \rho(\downarrow) = \frac{m^*}{n e^2 \tau(\downarrow)}, \quad \rho(\uparrow\downarrow) = \frac{m^*}{n e^2 \tau(\uparrow\downarrow)} \quad (15.14)$$

sendo "m\*" a massa efetiva dos elétrons-s.

Bourquard e seus colaboradores [27] demonstraram que a contribuição de colisões elétron-elétron para a resistividade de mistura de spin é muito fraca. Desde então, tem-se identificado o espalhamento elétron-magnon como responsável por  $\rho(\uparrow\downarrow)$ . Vários autores [26] [28] [29] calcularam esta contribuição e em geral encontraram que em baixas temperaturas  $\rho(\uparrow\downarrow)$  é proporcional a  $T^2$

ou  $T^{3/2}$ . Estas dependências são observadas experimentalmente embora uma interpretação precisa de  $\rho(\uparrow\downarrow)$  com  $T$  seja muito problemática.

Um ponto importante é a obtenção, a partir dos dados experimentais, das várias contribuições para a resistividade. Em princípio, usando-se conjuntos de ligas de uma mesma matriz com concentrações diferentes, os parâmetros podem ser obtidos da equação (15.10) em cada temperatura.

Na região de baixa temperatura, onde as resistividades residuais  $\rho_0(\uparrow)$  e  $\rho_0(\downarrow)$  são muito maiores que  $\rho_m(T)$ ,  $\rho_m(\uparrow)$  e  $\rho(\uparrow\downarrow)$  pode-se limitar a expressão (15.10) aos termos de primeira ordem em  $\rho_m(\sigma)$  e  $\rho(\uparrow\downarrow)$  obtendo-se para o desvio da regra de Matthiessen a expressão

$$\Delta(T) = \frac{\rho_m(\uparrow)}{\mu+1} \left[ \frac{\mu-\alpha}{1+\alpha} \right]^2 + \rho(\uparrow\downarrow) \left[ \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right]^2 \quad (15.15)$$

onde, como em (14.10),

$$\alpha = \frac{\rho_0(\downarrow)}{\rho_0(\uparrow)} \quad \text{e} \quad \mu = \frac{\rho_m(\downarrow)}{\rho_m(\uparrow)}$$

Observa-se que neste limite, o DRM fica independente da concentração, e somente será nulo se  $\alpha = \mu = 1$ .

Para impurezas de metal de transição, que são blindadas predominantemente pelos elétrons-d, o efeito de blindagem pode ser bastante diferente para as duas direções de spin, o que ocasiona se  $\rho_0(\uparrow)$  e  $\rho_0(\downarrow)$  muito diferentes. Por exemplo, na liga NiCo  $\alpha = 30$  [30]. De outra parte, cálculos teóricos de Gomes [31] indicam que para ligas diluídas de ferro,  $\alpha$  deve variar em

tre 5 e 10.

Neste caso pode-se esperar forte desvio da regra de Matthiessen: em baixas temperaturas, uma corrente curto-circuitada rã a outra, mas quando T aumenta a corrente rãpida serã freada pela mistura com a corrente lenta e a resistẽncia aumentarã muito mais rapidamente que no metal puro.

Por outro lado, se o soluto ẽ um metal normal, a blindagem ẽ feita principalmente pelos elẽtrons-s e pode-se esperar  $\rho_0(\uparrow) \approx \rho_0(\downarrow)$ , com conseqüente fraco desvio na regra de Matthiessen. Esta prediçãõ foi confirmada por Price [32] que mediu a resistividade do Fe, Co e Ni com impureza de Sn.

O parãmetro  $\alpha$  tambẽm pode ser obtido dos dados experimentais de ligas diluĩdas ternãrias segundo um mẽtodo proposto por Leonard e colaboradores [33] que demonstraram a validade do modelo para este tipo de ligas.

Farrel e Greig [34] sugeriram uma outra maneira de determinar  $\alpha$  e utilizaram-na em ligas binãrias de nĩquel. Eles apontaram o fato de que em altas temperaturas, devido ã mistura de spin os elẽtrons tem possibilidades iguais de possuir spin( $\uparrow$ ) ou ( $\downarrow$ ), de modo que para uma dada direçãõ de spin, a resistividade de impureza em alta temperatura fica dada por [34]  $\frac{1}{2}\{\rho_0(\uparrow)+\rho_0(\downarrow)\}$ . Entãõ a resistividade de impureza total serã, pela composiçãõ em paralelo

$$\rho_0^{AT} = \frac{1}{4} \{ \rho_0(\uparrow) + \rho_0(\downarrow) \} \quad (15.16)$$

Entãõ, a menos que  $\rho_0(\uparrow)$  seja igual a  $\rho_0(\downarrow)$   $\rho_0^{AT}$  serã maior que  $\rho_0(0)$  em  $T = 0$ , dado por (15.11); neste caso haverã um

desvio da regra de Matthiessen que é dado por

$$\Delta = \rho_0^{AT} - \rho_\ell(0) = \frac{1}{4} \frac{[\rho_0(\uparrow) - \rho_0(\downarrow)]^2}{[\rho_0(\uparrow) + \rho_0(\downarrow)]} \quad (15.17)$$

ou

$$\frac{\Delta}{\rho_\ell(0)} = \frac{[\rho_0(\uparrow) - \rho_0(\downarrow)]^2}{4 \rho_0(\uparrow) \rho_0(\downarrow)} \quad (15.18)$$

As relações (15.18) e (15.11) então formam um sistema de equações simultâneas para  $\rho_0(\uparrow)$  e  $\rho_0(\downarrow)$  permitindo a obtenção de  $\alpha$ . Naturalmente, o DRM deve ser medido numa temperatura onde ele já esteja completamente saturado, o que em geral não ocorre para a temperatura ambiente.

Foi mostrado por Schwerer [22] que os desvios da regra de Matthiessen no modelo de duas correntes também obedecem uma relação KSW do tipo (14.9), com os coeficientes  $\delta$  e  $\gamma$  dependendo somente dos parâmetros  $\alpha, \mu$  e de  $\rho(\uparrow\downarrow)/\rho_m(T)$ , onde  $\rho_m(T)$  é a resistividade ideal do metal puro. É possível, com duas séries de ligas de um mesmo solvente obter-se, através de medidas de  $\delta$  e  $\gamma$ , os parâmetros relevantes do modelo.

Após o surgimento do modelo de duas correntes com mistura de spin, as medidas da resistividade elétrica nos metais e ligas ferromagnéticas despertaram súbito interesse e vários trabalhos têm sido publicados sobre este assunto. Os metais mais estudados tem sido o níquel e o ferro, ainda que existam também resultados em cobalto e em algumas de suas ligas diluídas [24] [35].

Embora o sucesso do modelo, surgiram casos em que ele não fornece resultados consistentes com a experiência. Por exem

plo, Schwerer e Conroy [22] mostraram que as ligas NiFe e NiCr não se ajustam ao que se poderia esperar supondo válida a condução por duas correntes, particularmente pela forte dependência em temperatura obtida para os parâmetros de anisotropia  $\alpha$  e  $\mu$ .

Também, a predição do modelo de que em altas temperaturas o desvio da regra de Matthiessen satura não parece ser absolutamente certa. Schwerer e Cuddy [13] investigaram a condutividade de ligas de ferro e de níquel e observaram que realmente ocorre um platô no DRM entre  $300^{\circ}\text{K}$  e  $400^{\circ}\text{K}$ . No entanto, acima dos  $400^{\circ}\text{K}$  ocorrem fortes variações de  $\Delta(T, c)$  com a temperatura, refletindo mudanças nas propriedades eletrônicas das ligas.

## IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

16. Generalidades

Pouco se conhece a respeito da resistividade elétrica nas ligas Cobalto-Ferro. Os raros trabalhos existentes são incompletos quanto às concentrações do soluto e quanto ao intervalo de temperatura estudado. Também a investigação teórica a respeito deste problema ainda não obteve respostas convincentes, exceto no limite de muito baixa concentração de Fe ( $c < 1$  at%) onde aplicou-se com sucesso o modelo de duas correntes [24].

As razões de tal escassez de conhecimentos devem estar relacionadas, em parte, às desencorajadoras complicações apresentadas por esta liga com relação a sua estrutura cristalina: o diagrama de fases da liga [36] mostra que a adição de pequenas quantidades de ferro ao cobalto tende a estabilizar uma fase cúbica de face centrada.

O cobalto, em temperatura ambiente, possui uma estrutura hcp (fase  $\epsilon$ ). Esta fase se mantém estável até  $417^{\circ}\text{C}$  quando então ocorre uma transformação para fcc (fase  $\alpha$ ). Esta transição é acompanhada por um efeito térmico de cerca de 100 cal/mol, o que indica ser a transformação de primeira ordem. Além disso, a transformação é martensítica, já que ela se dá sem que a difusão de longo alcance assuma um papel fundamental. Existe um consenso que as imperfeições de rede são envolvidas neste tipo de transformação, embora existam discordâncias quanto aos detalhes mecânicos [37]. É possível reter-se a fase cúbica em temperatura am



biente e é normal detectar-se, por raios-X, pequenas quantidades de fcc no cobalto puro. A adição de ferro, por outro lado, tem o efeito de baixar severamente a temperatura de transição hcp  $\leftrightarrow$  fcc (Fig. 12), facilitando a retenção de fase cúbica.

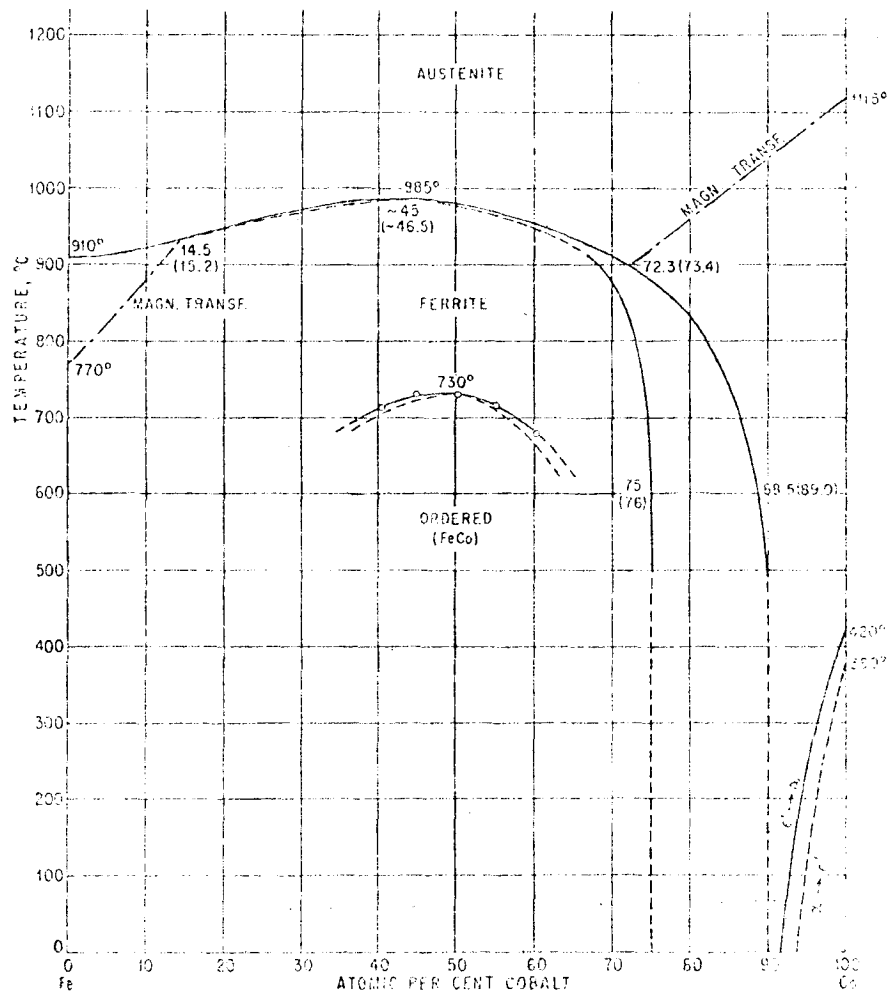


Fig. 12 - Diagrama de fases da liga CoFe [36]

Outro fator que funciona como inibidor para pesquisas nesta área é que, fora do limite diluído, o desenvolvimento teórico está ainda num estágio incipiente, sendo difíceis e em ge-

ral pobres as comparações com resultados experimentais.

No presente trabalho, estuda-se a resistividade de CoFe desde concentrações de 0.1 at% Fe até  $c = 10$  at% Fe, em temperaturas baixas e intermediárias. Procura-se estabelecer até que concentração de Fe as ligas comportam-se como diluídas, e para estas testar os modelos de condução por duas bandas apresentados no capítulo anterior. Nas ligas concentradas tenta-se a discussão sem a aplicação de modelos específicos, mas a inexistência de dados e a verificação dos efeitos produzidos pelas transições estruturais justificam, a priori, a realização de medidas.

Neste capítulo trata-se do procedimento experimental, ou seja das técnicas e equipamentos utilizados neste trabalho e dos resultados obtidos.

### 17. Preparo de Amostras

Para a realização deste estudo experimental das ligas CoFe (Fe é o soluto), foram preparadas 12 amostras que, após a análise por raios-X, foram submetidas à medida da resistividade elétrica. Foi ainda confeccionada e medida uma amostra de cobalto puro.

As ligas preparadas foram as seguintes: CoFe  $x$  at%, onde  $x = 0.1; 0.5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10$ . Os metais utilizados apresentaram as purezas nominais de 99.999 para o cobalto e 99.9 para o ferro.

A fusão das ligas foi feita num forno de resistência elétrica utilizando elementos aquecedores "globo", para até  $1600^{\circ}\text{C}$ . O controle da atmosfera sobre a amostra (vácuo ou pres

são de argônio) foi feito pelo emprego de uma câmara à qual se fixou um tubo de alumina recozido.

O material foi fundido em cadinhos de alumina, em quantidades da ordem de 4,5g para cada amostra.

Controlou-se a concentração final das amostras pela razão das massas antes e após a fusão e verificou-se um erro de  $\pm 0.02$  at% da concentração nominal, no pior caso.

Os corpos de prova foram cortados por eletroerosão, assegurando-se assim que nenhuma tensão mecânica fosse introduzida, e sofreram polimento de maneira a obter-se uma forma geométrica adequada, com dimensões médias de 1,5mm x 0,5mm x 13mm.

Todas as ligas, inicialmente, tiveram o mesmo tratamento térmico: 24 horas de recozimento a vácuo em 900°C e razão de esfriamento de 4°C/min.

Submeteu-se a amostra de cobalto puro e dois tratamentos térmicos diferentes, conforme o esquema abaixo.

- 1) Recozimento a 600°C por 24h - resfriamento até a temperatura ambiente na razão de 4°C/min.
- 2) Recozimento a 900°C por 20h.

Resfriamento: - 100°C/h entre 900°C e 550°C  
- 0.1°C/min entre 430°C e 390°C  
- 1°C/min de 390°C até a temperatura ambiente.

Como se observa, no segundo tratamento térmico foi tomado um cuidado especial no resfriamento durante a região da transformação estrutural do cobalto - em torno de 410°C - para obter-se uma fase única na amostra.

Foram também efetuados difratogramas de raios-X para todas as amostras da série. O objetivo inicial desta análise foi

determinar a estrutura cristalina de cada amostra, porque o diagrama de fases da Figura 12 [36] não é acurado quanto a fronteira de separação das fases  $\epsilon$  e  $\alpha$ . No entanto, acabou-se verificando a ocorrência de pronunciada mistura de fases em algumas ligas. Além disto, fez-se também a determinação dos parâmetros de rede característicos em cada caso, ainda que não se tenha exigido muita precisão nos espectros de difração e na preparação do material.

Os difratogramas foram obtidos com um difratômetro Rigaku, usando a radiação  $K_{\alpha}$  do cobalto. Os diversos valores tabelados necessários aos cálculos estão referidos no texto de Mirkin [38].

O pó foi retirado das ligas por processo mecânico a frio, após o tratamento térmico, e nestas condições foram realizados os espectros de todas as amostras.

## 18. Equipamento de Medida da Resistividade

Os corpos de prova foram colocados para medidas num criostato de imersão, modelo de duas câmaras. O arranjo experimental consiste basicamente do que segue. Cada amostra é colocada numa mesa juntamente com os sensores térmicos e um aquecedor (detalhes no Apêndice I). Este conjunto fica fechado pela câmara interior do criostato (Figura 13). As câmaras do criostato são feitas de modo que se pode evacuá-las independentemente. Isto permite que, uma vez resfriado todo o sistema, a mesa possa ser aquecida isoladamente por meio de um aquecedor resistivo. Por fora

da câmara externa é colocado um vaso dewar com o líquido refrigerante (nitrogênio ou hélio). Quando se usa hélio líquido, é ainda necessário um segundo dewar com  $N_2$  líquido, colocado externamente ao primeiro, de modo a servir como blindagem (Figura 13).

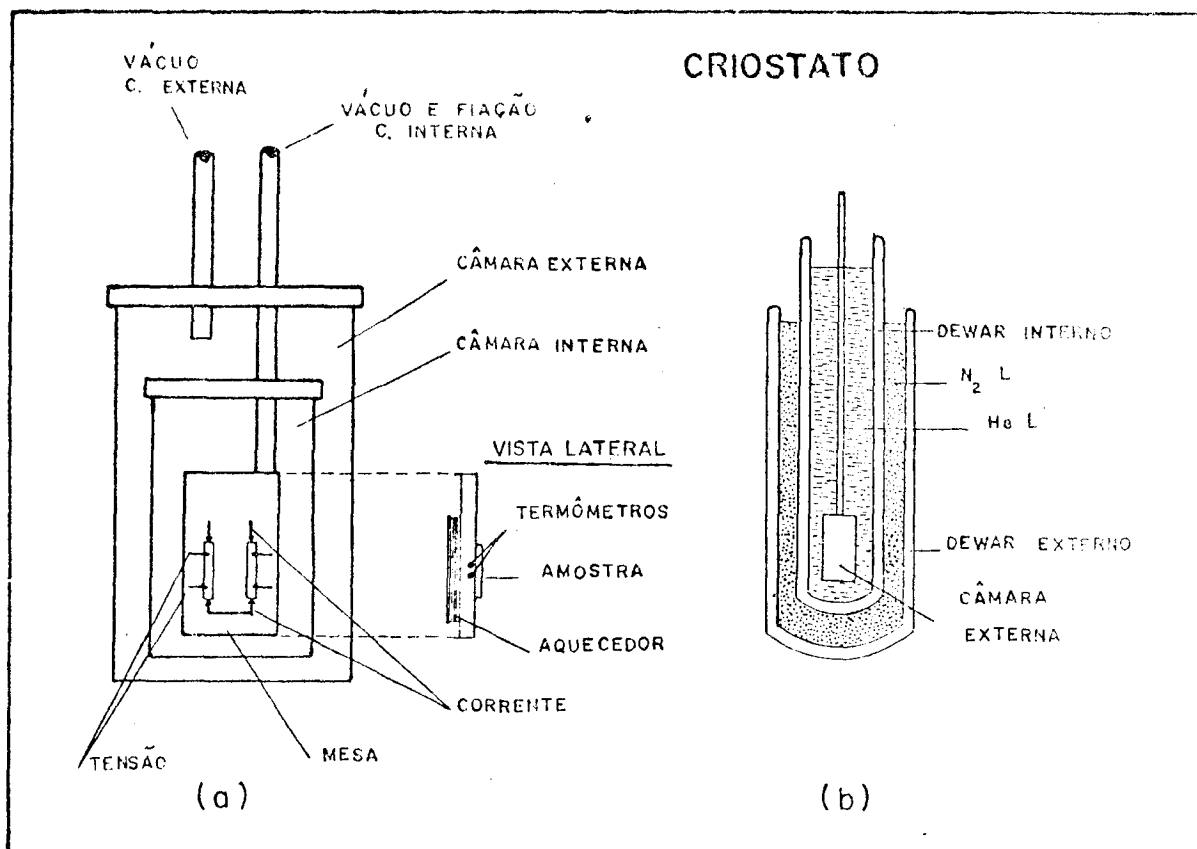


Fig. 13 - (a) Detalhe das câmaras e da colocação da mesa  
 (b) Arranjo dos dewars

Durante as medidas mantém-se uma pressão de 7 torr de hélio gasoso na câmara interna para melhor homogeneizar a temperatura na mesa. A câmara externa é totalmente evacuada.

A temperatura na mesa é controlada por um sistema realimentado, desenvolvido para este trabalho, que é descrito no Apêndice II. Este controlador permite uma estabilização de tempe

ratura dentro dos seguintes limites:  $0.02^{\circ}\text{K}$  no intervalo entre  $4^{\circ}\text{K}$  e  $30^{\circ}\text{K}$ ;  $0.08^{\circ}\text{K}$  entre  $30^{\circ}\text{K}$  e  $100^{\circ}\text{K}$  e de  $0.2^{\circ}\text{K}$  entre  $100^{\circ}\text{K}$  e  $300^{\circ}\text{K}$ .

O sistema de leitura de temperaturas consiste basicamente dos sensores térmicos: um resistor de Germânio calibrado, tipo CR1000 da Criocal Inc. e um resistor de Platina, tipo 118-L da Rosemount Engineering Co.; de uma fonte de corrente Keithley modelo-225 que fornece a corrente de alimentação aos termômetros e de três multímetros digitais Keithley, dois modelo-171 e um modelo-160 que monitoram a corrente e lêem os sinais de tensão dos sensores.

A calibração da resistência de Platina foi feita neste criostato, utilizando-se o sensor de Germânio e pontos de calibração, segundo descrição do Apêndice III.

As calibrações dos sensores permitem leituras sensivelmente mais precisas que a estabilidade conseguida com o controlador. Ainda são colocados na mesa dois outros termômetros auxiliares: um diodo de silício e outro de GaAs, ambos fabricados pela Lake Shore Cryotronics Inc., que também fornecem o sinal de referência para o controlador de temperatura.

As medidas da resistividade elétrica foram feitas segundo a técnica usual de 4 pontos: dois contatos para a corrente e dois para a medida de tensão. Para a leitura da ddp usou-se um nanovoltímetro digital Keithley - modelo-180, cuja resolução é de  $10^{-8}\text{V}$ . Uma fonte Keithley - modelo-227 forneceu uma corrente contínua de 100.00 mA, com estabilidade melhor que 0.01 mA.

As leituras de tensão foram feitas aos pares, invertendo-se o sentido da corrente. A média de um par de leituras cons

titui uma medida. Com este procedimento, evita-se somar diferenças de potencial parasitas como, por exemplo, os efeitos termoelétricos. Em cada ponto de temperatura foram feitos de 4 a 7 pares de leituras, de modo a assegurar-se o menor desvio possível nas medidas de tensão.

## 19. Resultados Experimentais

ANÁLISE DE RAIOS-X. As condições de obtenção do material para as análises de raios-X resultaram em alargamento das linhas de difratograma, indicando tensionamento do material. Isto acarretou alguma incerteza na determinação dos parâmetros de rede. Também tornou imprecisos os resultados quantitativos a respeito da mistura de fases, porque no cobalto e nas ligas o tensionamento tende a induzir a transformação martensítica  $fcc \rightarrow hcp$  [39], podendo fazer com que a situação no pó seja diferente que nas amostras massivas.

Contudo, no caso das ligas, não se obteve sucesso com o tratamento térmico dos póis. Em geral, os espectros obtidos com os póis tratados termicamente de modo idêntico aos corpos de prova mostraram a fase fcc como dominante, mesmo em concentrações tão baixas como 2 at% Fe: isto não representa a situação nas amostras massivas. Dificuldades similares já haviam sido evidenciadas no cobalto puro por Houska [40]. Por outro lado, examinando espécimes massivos em temperatura ambiente, Bibring [41] não encontrou qualquer traço de fase cúbica.

Assim, os resultados que se apresenta não podem ser en

carados como exatamente representativos das amostras massivas, embora possam ser usados de maneira qualitativa.

A concentração de fase cúbica evidenciada em cada espectro foi determinada utilizando-se o método de comparação direta [42] com as linhas (101 hcp) e (200 fcc).

Os resultados são sumarizados na Tabela 3.

LIGA (at% Fe)	$C_{\alpha}$
Co	0.021
2	0.032
3	0.061
4	0.117
5	0.450
6	0.534

Tabela 3. - Concentração de fase fcc( $\alpha$ ) nas amostras

Estes números estão sujeitos a erros que não podem ser avaliados facilmente. Apenas pode-se estimar um desvio de 10% ocasionado por imprecisão nas intensidades devido ao grande diâmetro das partículas ( $< 100\mu$ ).

Das amostras 0.1, 0.5 e 1 at% Fe não se obteve informações devido às características próprias dos difratogramas obtidos, que somente permitem a observação inequívoca da linha (200 fcc) a partir de 2 at% Fe (o dado relativo ao cobalto foi obtido de pó tratado termicamente). Na concentração de 7 at% já não se



observa linhas hcp.

Estes resultados, embora as restrições, estão em boa concordância com o consenso dos trabalhos anteriores [36], o que pode ser verificado do diagrama da Figura 12.

Também os valores determinados para os parâmetros de rede concordam bem com os valores da literatura, nos casos em que estes existem. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

---

Estrutura hcp (até 6 at% Fe)

$$a = 2.507 \pm 0.003 \quad c = 4.070 \pm 0.003$$

Estrutura fcc

LIGA (at% Fe)	$a_0$ ( $\pm 0.002$ )
Co	3.542
2	3.545
3	3.544
4	3.544
5	3.551
6	3.551
7	3.551
8	3.550
9	3.551
10	3.551

---

Tabela 4. - Parâmetros de Rede

Observa-se que os parâmetros da estrutura hexagonal não variam com a adição de Fe, mas ocorre um pequeno aumento do parâmetro de rede " $a_0$ " da fase cúbica justamente na concentração de 5 at% Fe -  $a_0$  passa de 3.54 Å para 3.55 Å, mantendo-se de

pois constante até 10 at% Fe. Como se verá, esta variação no parâmetro de rede coincide com uma alteração significativa na resistividade elétrica das ligas a partir de 5 at% Fe.

Na literatura encontra-se referidos para os parâmetros da estrutura hcp do cobalto os valores  $a = 2.507 \text{ \AA}$  e  $c = 4.069 \text{ \AA}$  [36] [43]. Para a estrutura fcc existe alguma discordância entre os dados disponíveis. A referência [43] indica  $a_0 = 3.544 \text{ \AA}$ , em excelente concordância com a determinação deste trabalho. No entanto, segundo Hansen [36]  $a_0 = 3.552 \text{ \AA}$ , que é o mais próximo resultado obtido para o cobalto não-puro (ligas).

Bozorth [44] apresenta valores para o parâmetro de rede das ligas CoFe, porém no intervalo de concentração de Ferro em que sua estrutura cristalina é bcc. Estes dados, infelizmente, não servem para comparação com os deste trabalho.

Outro ponto a observar é a ausência de conhecimento acurado quanto a fronteira da região austenite+ferrite. O diagrama da Figura 12 mostra que, em temperatura ambiente, a região de duas fases estende-se de 25 até 10 at% Fe. Assim, existe a possibilidade de precipitação de pequenas quantidades de ferrite na amostra CoFe 10 at%, cujo difratograma mostra vestígios de outra fase misturada à fcc.

MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA. As curvas de resistividade elétrica, medida em  $\mu\Omega\text{-cm}$ , em função da temperatura em  $^{\circ}\text{K}$ , são mostradas nas figuras 14, 15, 16, 17 e 18.

A resistividade total é obtida dos valores medidos de tensão, multiplicando-os por um fator geométrico G característico de cada amostra e dividindo pela corrente (a mesma em todos os casos)

$$\rho = \frac{V}{I} G \quad (19.1)$$

com

$$G = \frac{A}{\ell} \quad (19.2)$$

sendo A a área da secção transversal da amostra e  $\ell$ , o caminho elétrico, ou seja, a distância entre os contatos de potencial (em geral da ordem de 8mm).

A determinação destas dimensões é feita com o auxílio de micrômetros ótico e mecânico, na precisão de centésimo de milímetro.

No entanto, é o fator geométrico a principal fonte de erro nos valores obtidos para a resistividade total, e isto se deve às reduzidas dimensões dos espécimes.

As outras fontes de erro são ligadas à resolução do equipamento eletrônico.

A Tabela 5 lista as principais causas e os valores médios dos erros experimentais.

T	FATORES DE ERRO	
4.2 <sup>o</sup> K	Imprecisão na leitura de tensão:	1.0%
	Fator geométrico:	3.3%
	Incerteza na temperatura:	0.2%
300 <sup>o</sup> K	Imprecisão na leitura de tensão:	0.1%
	Fator geométrico:	3.3%
Obs.: a) Estes são valores máximos de erro observado, exceto na amostra CoFe 0.1 at% onde a 4.2 <sup>o</sup> K o erro relativo total é de 5.9%		
b) Em temperaturas intermediárias entre 4.2 <sup>o</sup> K e 300 <sup>o</sup> K, o erro se situa entre os valores respectivos		

Tabela 5. - Erros relativos nos valores para a resistividade total

Seguem as figuras de resistividade total. As curvas foram separadas de modo a tornar os desenhos mais claros. A curva  $\rho(T)$  da amostra de cobalto puro é apresentada na secção 20.

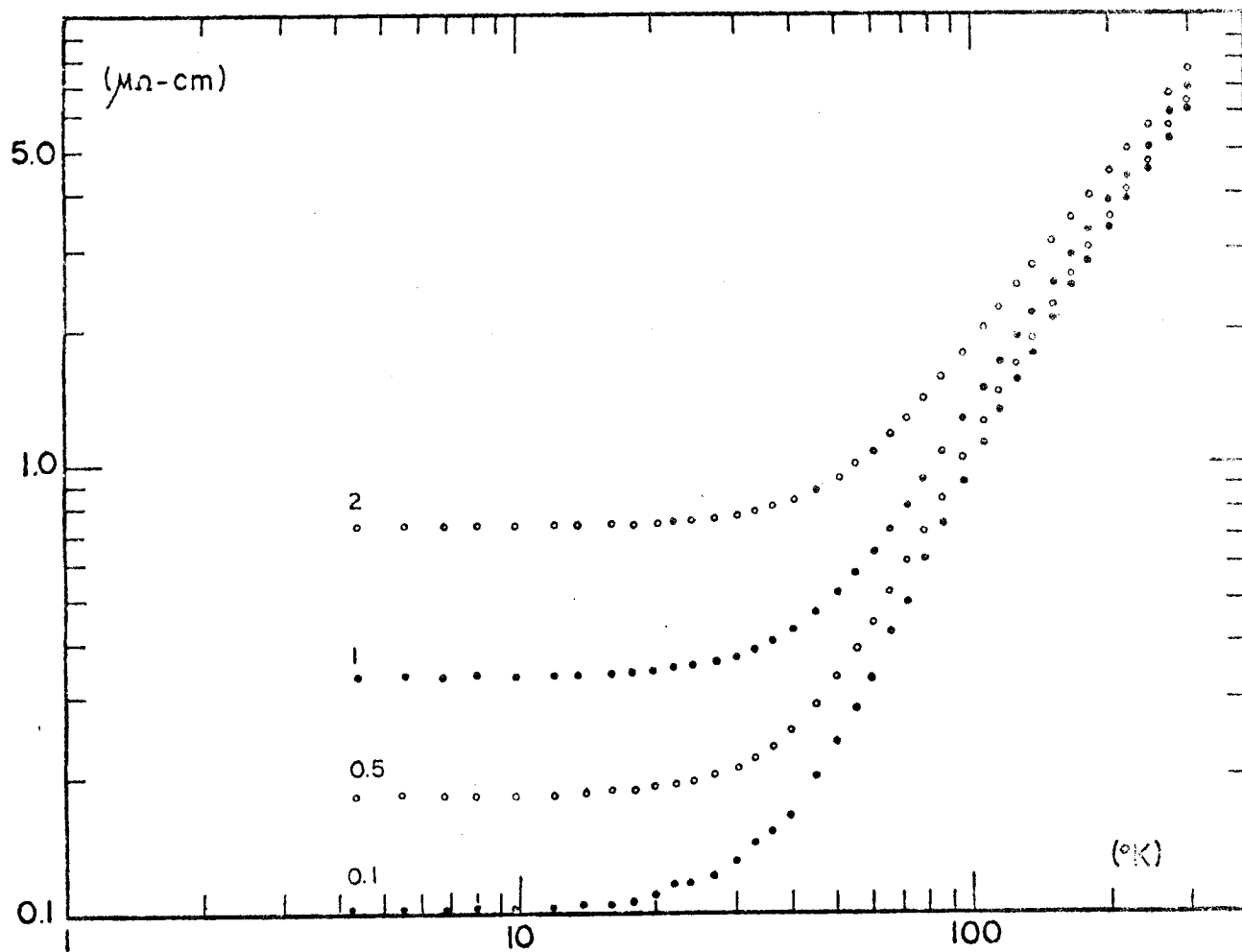


Fig. 14 - Resistividade total em função da temperatura para as ligas CoFe 0.1, 0.5, 1 e 2 at%

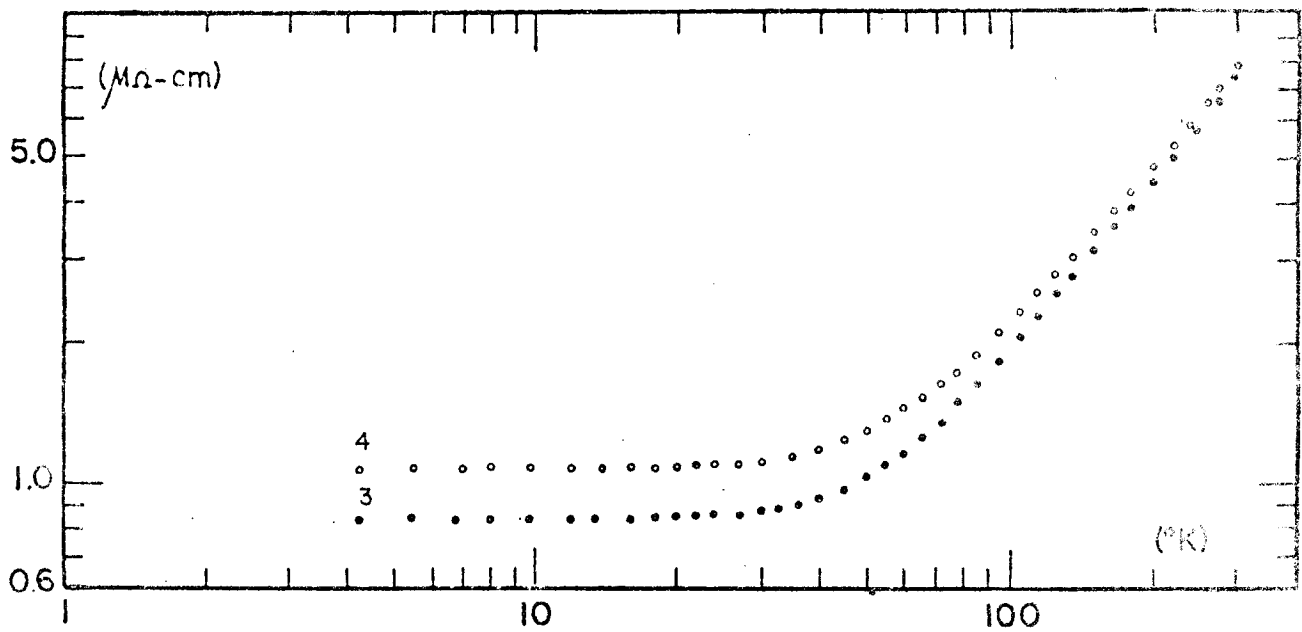


Fig. 15 - Resistividade das amostras CoFe 3 e 4 at%

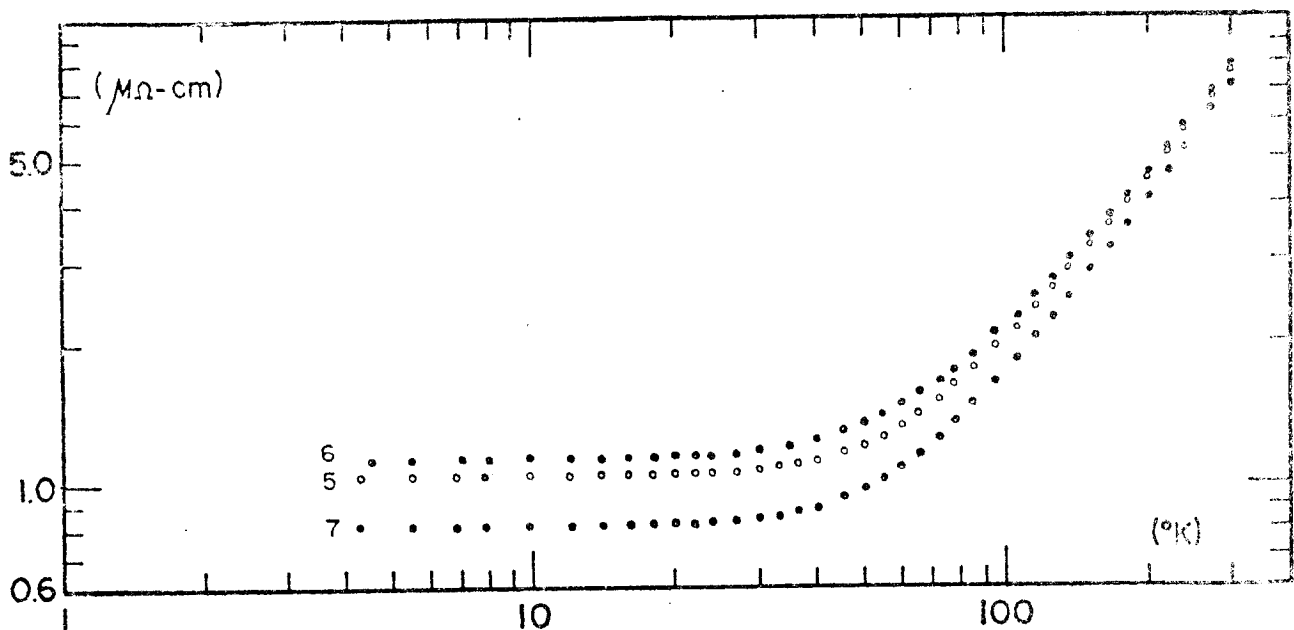


Fig. 16 - Resistividade das amostras CoFe 5, 6 e 7 at%

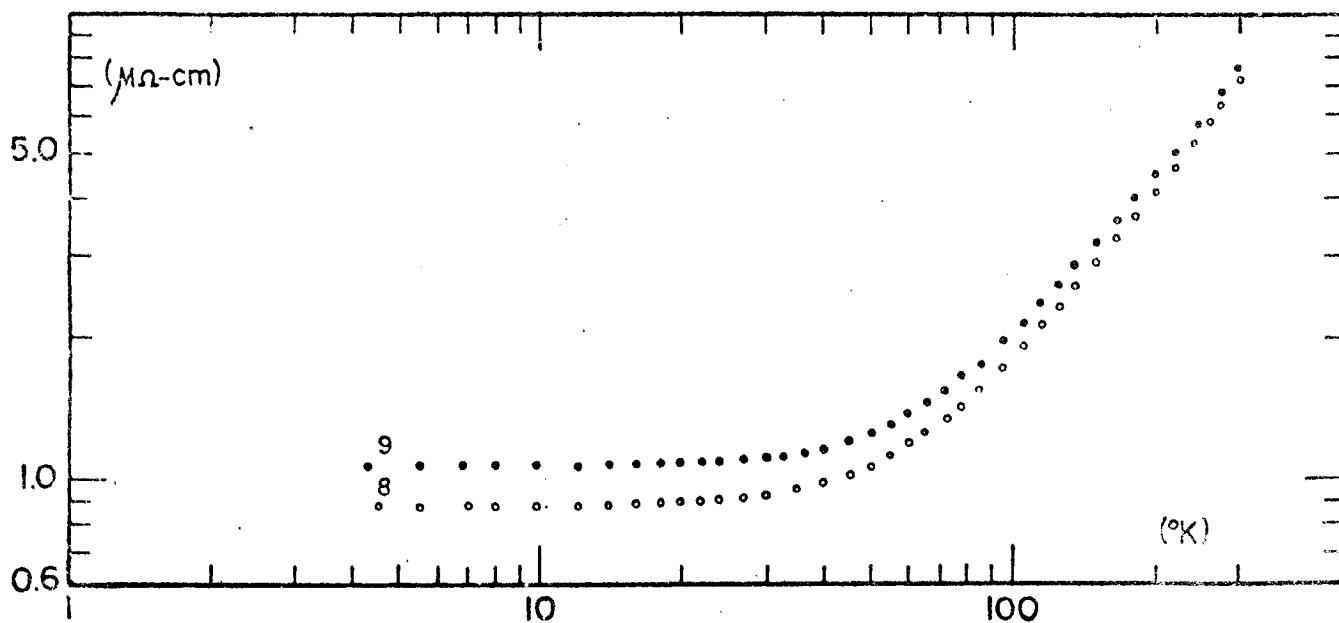


Fig. 17 - Resistividade total das ligas CoFe 8 e 9 at%

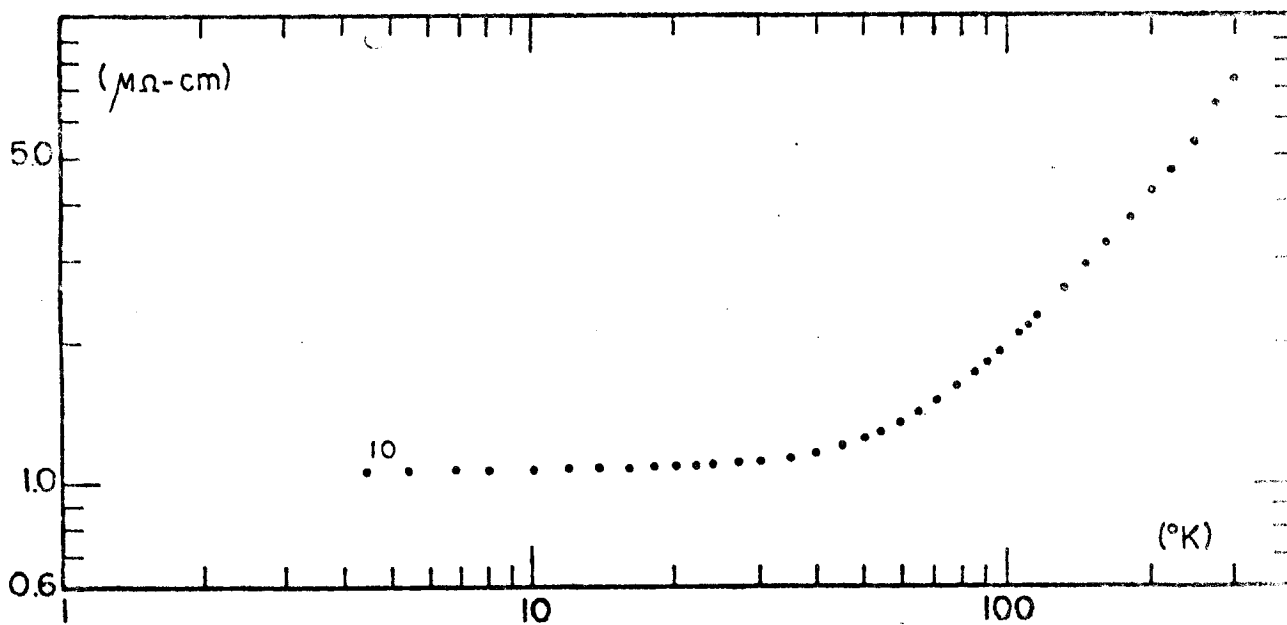


Fig. 18 - Resistividade total da liga CoFe 10 at%

## V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

20. Medidas em Cobalto

Este trabalho é um estudo da resistividade elétrica em ligas CoFe, onde Co é o solvente. Assim, a resistividade do cobalto puro assume importância fundamental, porque é a partir de seu conhecimento que se procura discutir os resultados obtidos nas ligas.

Por outro lado, a realização desta medida permitiu a verificação da confiabilidade do equipamento utilizado, já que a resistividade do cobalto, no intervalo de temperatura estudado, é referenciada em vários trabalhos anteriores [24] [32] [38] [45] [46] [47].

Tem-se notado que os vários autores reportam valores para a resistividade residual e para a razão  $p = \frac{\rho(273^{\circ}\text{K})}{\rho(4.2^{\circ}\text{K})}$  que variam significativamente entre si.

Isto se deve provavelmente às diferentes quantidades de fase fcc retidas nas amostras após o resfriamento através da transformação martensítica fcc  $\rightarrow$  hcp, ou seja,  $\rho_0$  é uma função do tratamento térmico. Diversos valores para a resistividade residual e para a razão p são mostrados na Tabela 6.

Observa-se na tabela as fortes variações nos valores de  $\rho_0$  e da razão p. Deve-se dizer, contudo, que as amostras de Semenenko [47] e Price [32] apresentavam pureza de 99.998, ao passo que as dos outros autores eram de 5N.

No entanto, a diferença produzida pelo tratamento tér



nico fica bem evidenciada, principalmente dos resultados deste trabalho, no qual se submeteu uma mesma amostra a dois tratamentos distintos.

REFERÊNCIA	$\rho_0$ ( $\mu\Omega$ -cm)	$p = \rho(273^\circ\text{K}) / \rho(4.2^\circ\text{K})$
White and Woods	0.0808*	64*
Semenenko		26
Price	0.1275	49**
Laubitz		120
Este trabalho (1ª T.Térmico)	0.1053	50
Este trabalho (2ª T.Térmico)	0.0624	85
Obs.: (*) valores médios de 3 amostras		
(**) a razão neste caso é $\rho(300^\circ\text{K}) / \rho(4.2^\circ\text{K})$		

Tabela 6. - Valores referenciados para a resistividade residual e para a razão  $p$  do cobalto

A principal diferença esteve no resfriamento através da transformação de estrutura em  $417^\circ\text{C}$ . A redução na taxa de resfriamento de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  para  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$  produziu uma melhora na razão  $p$  de 50 para 85. Laubitz [46] conseguiu a razão de 120 resfriando a amostra através da região crítica na taxa de  $0.5^\circ\text{C}/\text{hora}$ ! Isto mostra que a transformação se processa com alguma lentidão e mesmo resfriamentos a taxas moderadamente rápidas podem congelar quantidades significativas de fase fcc.

A Figura 19 apresenta a resistividade ideal do cobalto obtida no presente trabalho, juntamente com as medidas de White e Woods [45], as quais tem sido tomadas como padrão pelos traba

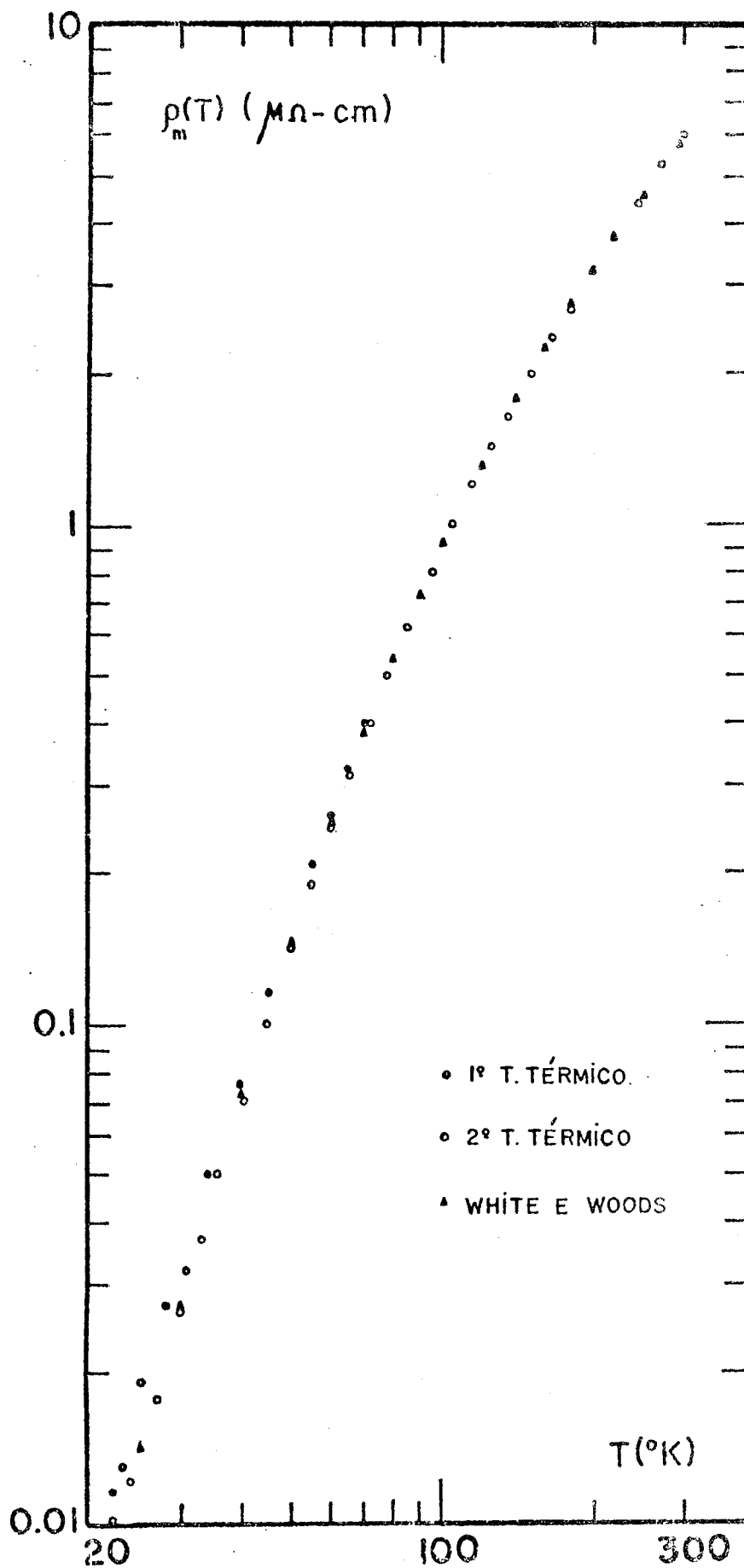


Fig. 19 - Resistividade ideal do cobalto em função da temperatura

lhos posteriores.

Verifica-se a excelente concordância dos resultados, principalmente para temperaturas acima de  $20^{\circ}\text{K}$ . (esta é a região de temperatura de melhor definição do sistema de medidas utilizado.)

Os resultados de  $\rho_m(T)$  em bem baixa temperatura são detalhados na Figura 20, onde são também comparados com as medidas de Loegel e Gautier [24], as quais são descritas pela curva

$$\rho_m(T) = 1.06 \cdot 10^{-5} T^2 + 0.86 \cdot 10^{-9} T^5 \quad (20.1)$$

onde  $\rho_m(T)$  é dada em  $\mu\Omega\text{-cm}$ .

Segundo os autores, esta curva fornece bom ajuste de seus dados pelo menos até  $30^{\circ}\text{K}$ . Já White e Woods obtém até  $15^{\circ}\text{K}$  uma funcionalidade para  $\rho_m(T)$  dada aproximadamente por

$$\rho_m(T) = 1.3 \cdot 10^{-5} T^2 \mu\Omega\text{-cm} \quad (20.2)$$

Neste intervalo, os dados deste trabalho não são suficientemente precisos para estabelecer-se, sem ambiguidades, a dependência com a temperatura. No entanto, tentando-se uma expressão do tipo  $\rho = AT^2$  para  $T < 20^{\circ}\text{K}$ , obtém-se para o coeficiente

$$A = 1.43 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\Omega\text{-cm}}{\text{o}_K^2} \quad (20.3)$$

A Figura 21 mostra  $\rho_m(T)/T^2$  para  $T < 20^{\circ}\text{K}$ .

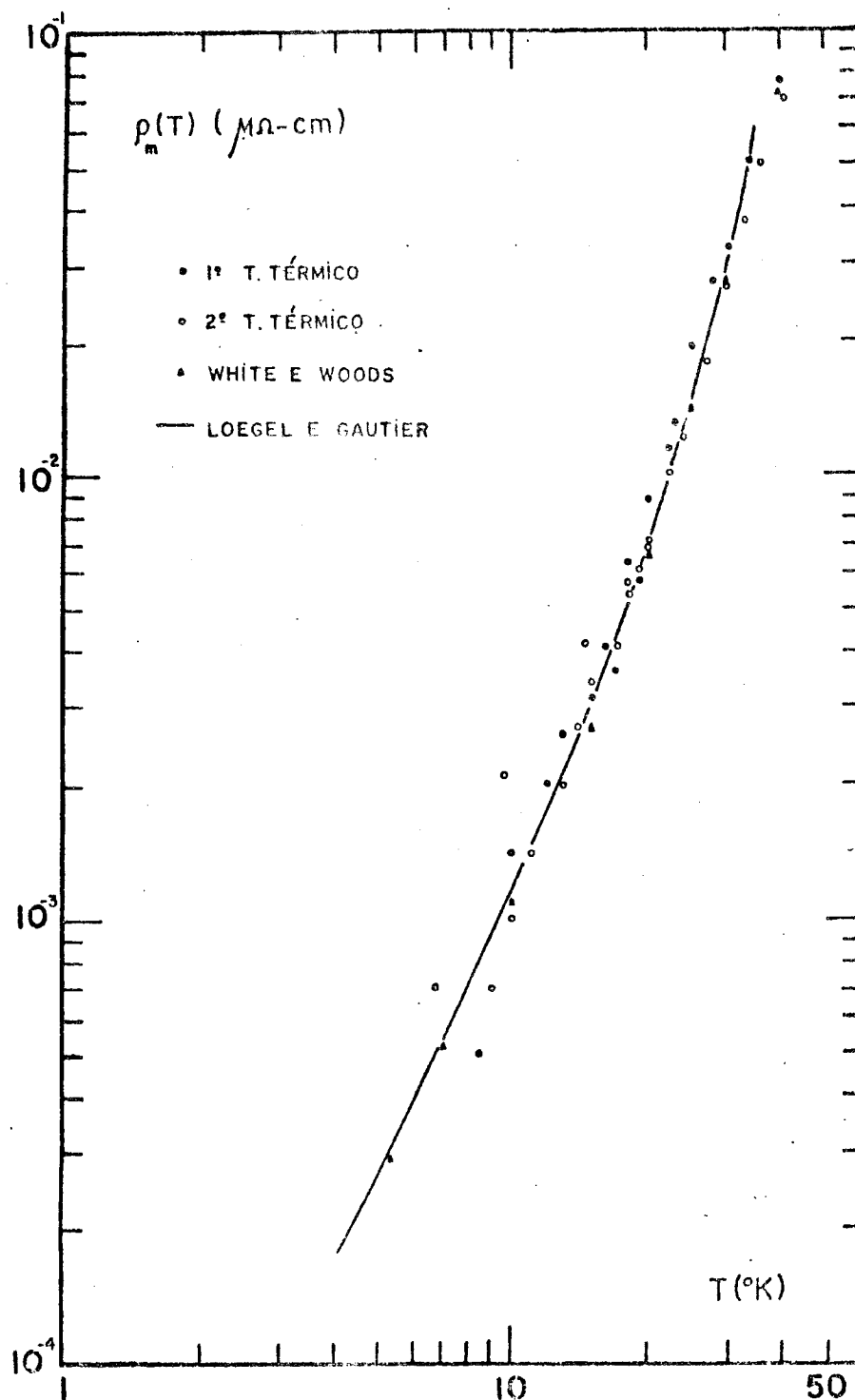


Fig. 20 - Resistividade ideal do cobalto em baixa temperatura

O ajuste de Loegel e Gautier apesar de evidenciar um termo em  $T^5$  em baixa temperatura, usado num modelo de condução

por uma banda, não funciona pelo fato de que se este termo for igualado à expressão correta (10.5) em  $T = 10^{\circ}\text{K}$ , por exemplo, e com  $\theta_D = 380^{\circ}\text{K}$  [45], obtém-se um coeficiente  $C$  muito grande.

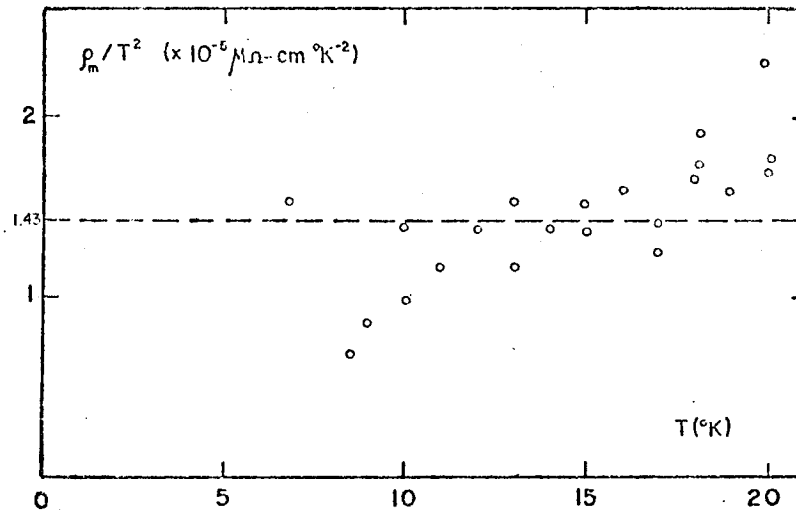


Fig. 21

O valor calculado  $C = 13.692$  fornece para  $\rho_m(T)$  uma boa concordância com a curva (20.1) até cerca de  $25^{\circ}\text{K}$ , mas em  $T=273^{\circ}\text{K}$  somente a resistividade de Bloch-Grüneisen (10.5) fornece  $\rho = 8.85 \mu\Omega\text{-cm}$ , bem maior que o valor medido  $\rho = 5.28 \mu\Omega\text{-cm}$ .

No entanto, pelo consenso dos vários trabalhos, parece estar fora de dúvida a existência do termo em  $T^2$ , dominante na resistividade de muito baixa temperatura do cobalto. Semenenko e colaboradores [47], que fizeram um estudo cuidadoso da resistividade do cobalto entre  $1.3$  e  $4.2^{\circ}\text{K}$ , obtiveram uma expressão do tipo  $\rho = \rho_0 + AT + BT^2$ . O termo proporcional a  $T$  foi interpretado como devido a espalhamento de elétrons por ondas de spin. O termo quadrático, porém, pode incorporar dois tipos de espalhamento: elétron-magnon e elétron-elétron.

Para o Fe, coeficiente A do termo em  $T^2$  tem a mesma magnitude que no cobalto e no níquel:  $A = 1.6 \cdot 10^{-5}$ . No entanto, em metais de transição não ferromagnéticos, A possui magnitudes comparáveis. Por exemplo em Pt,  $A = 1.4 \cdot 10^{-5}$ ; em Pd,  $A = 3.3 \cdot 10^{-5}$ ; em W,  $A = 1.0 \cdot 10^{-5}$  (dados da referência [45]).

Assim, pode-se concluir que a componente quadrática associada com o espalhamento por onda de spin  $\vec{e}$ , no máximo, da mesma ordem de grandeza que o espalhamento elétron-elétron. Contudo, é impossível a separação das duas componentes.

Acima de  $20^\circ\text{K}$ , a dependência em T numa expressão  $\rho_m \propto T^u$ , cresce significativamente. White e Woods reportam  $u=3.3$  entre 20 e  $40^\circ\text{K}$ ; Price e Willians [32] observam  $u = 3$  de 20 a  $70^\circ\text{K}$ . As Figuras 22 e 23 mostram os resultados deste trabalho para  $\rho_m(T)/T^3$  e  $\rho_m(T)/T$ , respectivamente.

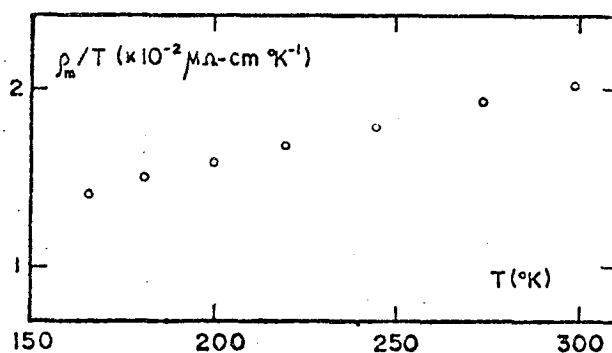


Fig. 22

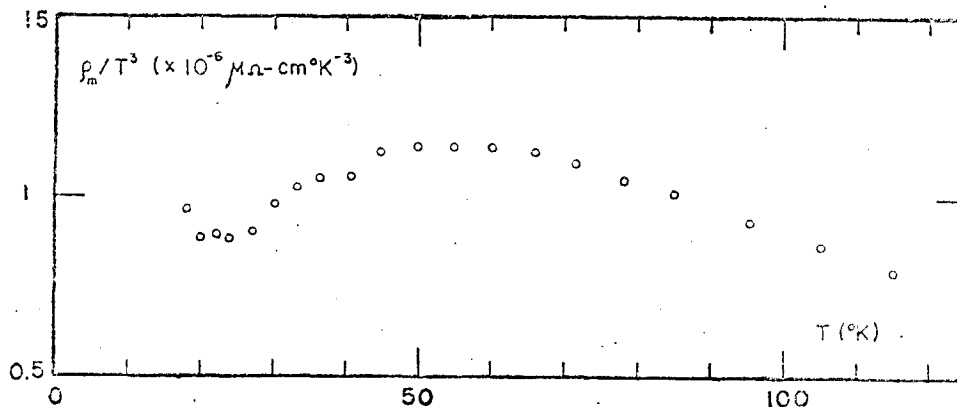


Fig. 23

Observa-se na Figura 23 que à temperatura ambiente,  $\rho_m(T)$  afasta-se da proporcionalidade com  $T$  (é aproximadamente  $\propto T^{3/2}$ ). Como  $\theta_D = 380^\circ\text{K}$ , esta é uma indicação de que a expressão de Bloch-Grüneisen não pode descrever corretamente os resultados experimentais para a resistividade do cobalto.

Tenta-se, então, uma descrição com base no modelo de espalhamento s-d, usando a expressão

$$\rho_m(T) = A T^5 J_5\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + BT^3 \int_{\theta_E/T}^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{(e^x-1)(1-e^{-x})} \quad (20.4)$$

ou

$$\rho_m(T) = A T^5 J_5\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + BT^3 \left[ J_3\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - J_3\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \right]$$

onde o primeiro termo é o de Bloch-Grüneisen e o segundo é um termo de Wilson (11.2).

Para determinar os coeficientes A e B usa-se as medidas de resistividade no intervalo de temperatura entre  $\frac{\theta_D}{T} = 20$  e  $\frac{\theta_D}{T} = 6$ . Nesta região, a confiabilidade dos resultados é bastante boa. Como estimativa para  $\theta_E$ , toma-se a sugestão de Loegel e Gautier [24]:  $\theta_E = 15^\circ\text{K}$ .

Os valores obtidos para A e B são

$$\begin{aligned} A &= 1.68 \cdot 10^{-12} \\ B &= 1.08 \cdot 10^{-7} \end{aligned} \quad (20.5)$$

com  $\rho_m(T)$  dada em  $\mu\Omega\text{-cm}$  e  $T$  em  $^\circ\text{K}$ .

Este valor de A implica que  $C = 3.328$ . A Figura 24 mostra a curva teórica comparada com os pontos experimentais.

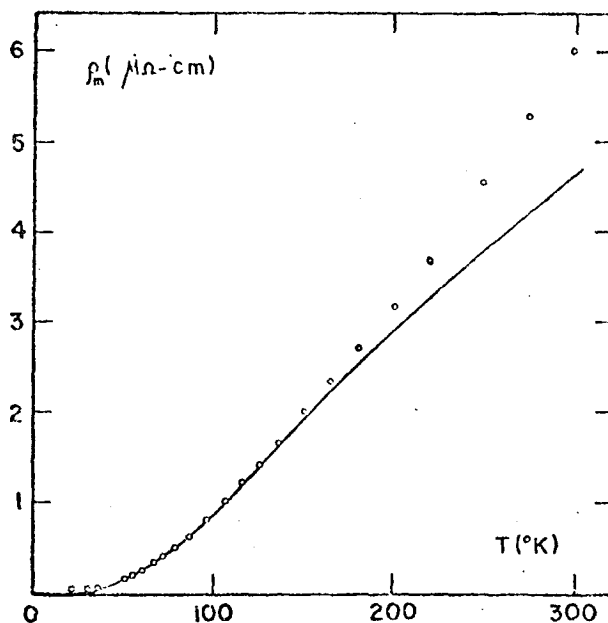


Fig. 24 - Resistividade ideal do cobalto  
O traço contínuo é um ajuste  
segundo a equação (20.4)

Verifica-se que a concordância entre as duas curvas não passa de  $150^{\circ}\text{K}$  e além disso, a resistividade experimental é sensivelmente mais forte que a teórica em temperaturas superiores àquela. É possível que este afastamento seja devido a um termo resistivo de origem magnética, embora os efeitos da resistividade magnética normalmente se tornem aparentes a partir de  $T_C/5$  ou  $T_C/4$ , onde  $T_C$  é a temperatura de Curie. (Para o cobalto,  $T_C = 1390^{\circ}\text{K}$ ).

Não se considera atualmente que um modelo de condução por banda única possa descrever adequadamente a resistividade de



um metal ferromagnético em temperaturas baixas e intermediárias. A divisão de banda-s segundo a direção de spin de seus elétrons parece essencial para explicar as propriedades de transporte neg<sub>tes</sub> metais.

Seguindo esta idéia, Loegel e Gautier [24] interpretaram a resistividade de baixa temperatura do cobalto segundo o modelo de duas correntes, descrito na secção 15. Medindo os desvios da regra de Matthiessen em várias ligas binárias e ternárias de cobalto, os autores obtiveram a separação das diversas resistividades as quais são mostradas na Tabela 7.

T(°K)	4	7	10	15	20	30	40	45	50
$\mu$	23	22	21	18	17	15	13.5	13	12.5
$\rho_m(\uparrow)$	0.046	0.12	0.25	0.9	2.5	11	35	50	80
$\rho(\uparrow\uparrow)$	0.32	1.04	2.0	5.0	10	35	90	120	140
$\rho_m(\downarrow)$	1.06	2.6	5.25	16.2	42.5	165	473	650	1.000

Tabela 7. - Resistividades (em  $10^{-3} \mu\Omega\text{-cm}$ ) de cada banda e o termo de mistura de spin para o cobalto puro entre 4 e 50°K [24]

Fenomenologicamente, a expressão encontrada para a resistividade em cada sub-banda é do tipo

$$\rho_m(\uparrow \text{ ou } \downarrow) = a T^2 + b T^5 \quad (20.6)$$

Com as correntes separadas e usando o modelo resumido

pela relação (15.12), foi possível aos autores evidenciar a existência de contribuições resistivas devidas aos processos elétron-magnon, elétron-elétron e elétron-fônon.

Na identificação do termo de difusão elétron-elétron tipo Baber [14],  $\rho_B^d(\uparrow)$ , Loegel e Gautier argumentaram que o coeficiente "a" de  $\rho_m(\uparrow)$  ( $a = 5.8 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\Omega\text{-cm}}{^\circ\text{K}^2}$ ) é bem mais forte que o de  $\rho_m(\uparrow)$  ( $a = 0.27 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\Omega\text{-cm}}{^\circ\text{K}^2}$ ) justamente pela ocorrência da aquele processo na sub-banda  $s(\uparrow)$ . O termo  $\rho_1^d(\uparrow)$  também é identificado pela diferença nos coeficientes b para as duas resistividades ( $b(\uparrow) = 0.38 \cdot 10^{-9} \frac{\mu\Omega\text{-cm}}{^\circ\text{K}^5}$  e  $b(\uparrow) = 5.6 \cdot 10^{-9} \frac{\mu\Omega\text{-cm}}{^\circ\text{K}^5}$ ).

A interpretação das variações em temperatura do termo de mistura de spin não é simples, embora acredite-se que a contribuição resistiva principal seja o espalhamento elétron-onda de spin [26], [28]. Observa-se dos valores de Loegel e Gautier que  $\rho(\uparrow\uparrow)$  tende a saturar em altas temperaturas e seu valor a  $77^\circ\text{K}$  é significativo ( $0.2 \mu\Omega\text{-cm}$ ) se comparado com a resistividade de medida do cobalto nesta temperatura ( $0.5 \mu\Omega\text{-cm}$ ).

No entanto, Durand e Gautier [35] obtiveram bom acordo entre seus valores experimentais e os calculados considerando  $\rho(\uparrow\uparrow) = 0$  e  $\mu = 8$  em  $T = 77^\circ\text{K}$  e na temperatura ambiente. Também Cadeville e Roussel [25], usando estes valores para  $\rho(\uparrow\uparrow)$  e  $\mu$ , interpretaram medidas de poder termoelétrico em ligas diluídas de cobalto com elementos de transição.

De qualquer forma, verifica-se destes trabalhos que as correntes estão longe de estar completamente misturadas ( $\mu = 1$ ) em temperatura ambiente, o que segundo Farrel e Greig [34] ocorre para o níquel. Isto significa que os desvios da regra de Matthiessen nas ligas de Co não devem alcançar a saturação em  $300^\circ\text{K}$ .

## 21. Estudos Anteriores em CoFe

Muitos trabalhos tem sido desenvolvidos em ligas CoFe, principalmente visando o estudo de suas interessantes propriedades magnéticas. Por exemplo, a liga com composição aproximada de 35 at% de cobalto possui a mais alta magnetização de saturação que qualquer outro material.

As propriedades elétricas destas ligas também tem sido investigadas, porém não tão detalhadamente quanto as magnéticas. Nas ligas concentradas, em geral a resistividade elétrica tem sido tratada secundariamente pelos autores que a mediram.

Beitel e Pugh [48], cujo interesse principal centralizava-se no efeito Hall das ligas Fe-Co, mediram também sua resistividade elétrica nas temperaturas de 77°K, 169°K e 20°C em várias concentrações (Figura 25).

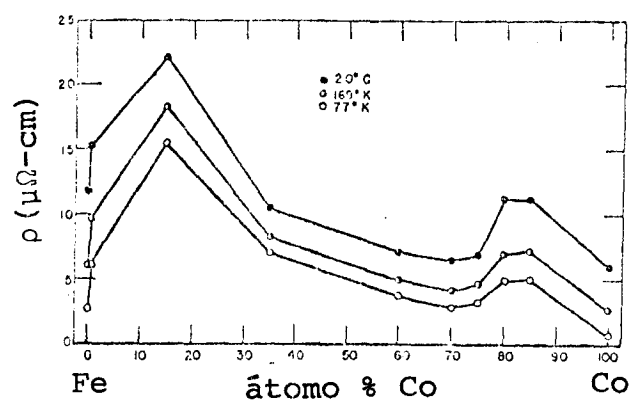


Fig. 25 - Resistividade em ligas FeCo [48]

Estes autores obtiveram uma relação entre o coeficiente Hall anômalo,  $R_1$ , e a resistividade da forma  $R_1 = a + b\rho^2$  on

de  $a$  e  $b$  são constantes.

O comportamento de  $\rho$  foi interpretado pelos autores e por Mott [4] em termos da estrutura de bandas eletrônicas destas ligas.

A Figura 26 apresenta a densidade de estados esquemática para metais de transição bcc, com os níveis de Fermi spin ( $\uparrow$ ) e spin ( $\downarrow$ ) assinalados para o ferro.

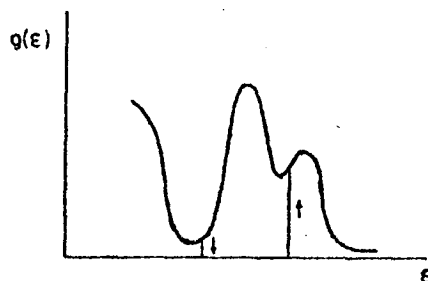


Fig. 26 - Densidade de estados do ferro

Admitindo-se um modelo de banda rígida, quando o cobalto é adicionado ao ferro, os elétrons excedentes entram na sub-banda-d ( $\uparrow$ ) até que esta se complete em torno de 30 at% Co. A partir daí, os elétrons-s spin ( $\uparrow$ ) passam a ter maior condutividade porque eles não podem mais fazer transições s-d.

Observa-se na Figura 25 que a resistência total não cresce quando a concentração de cobalto sobe além de 30 at%. Isto é interpretado pelo fato de que embora os elétrons extra do cobalto sejam adicionados na sub-banda-d ( $\downarrow$ ), aumentando assim a densidade de estados na superfície de Fermi, apenas a condutividade  $\sigma(\downarrow)$  decresce. A corrente  $\sigma(\uparrow)$ , muito maior e em paralelo com  $\sigma(\downarrow)$ , não permite que a resistividade total cresça.

Deve-se também observar que a resistividade é afetada pela formação de super-rede em concentrações próximas a 50 at% Co [49]. Este ordenamento certamente contribui para baixar o valor de  $\rho$ .

O uso da aproximação da banda-rígida para a estrutura eletrônica de ligas de metais de transição apresenta sérias restrições [2]. No entanto no caso das ligas Fe-Co, cálculos de bandas baseados no CPA mostram que aquela descrição é razoável.

Hasegawa e Kanamori [50], usando uma função densidade de estados para metal puro do tipo apresentado na Figura 27, mostraram que a deformação com a ligação desta função é leve e a forma original quase não é afetada. Os resultados CPA para a densidade de estados de  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  são mostrados na Figura 28 e corroboram a interpretação de Mott para a resistividade destas ligas.

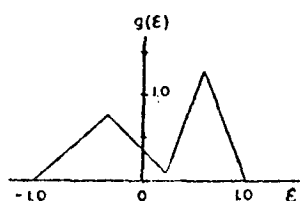


Fig. 27

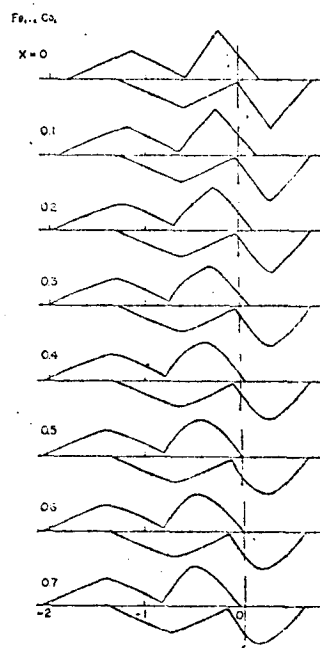


Fig. 28 - Densidade de estados por unidade de energia no  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  [50]

No extremo de alta concentração de cobalto, verifica-se que novamente a resistividade cresce (Figura 25). Nesta região, no entanto, ocorre transformação de fase bcc para fcc e depois para hcp (diagrama da Figura 12). É, portanto, lógico esperar-se uma variação significativa na função densidade de estados e por consequência nas propriedades eletrônicas do material. É possível, segundo Beitel e Pugh [48], que novamente surjam lacunas em ambas as sub-bandas 3d a partir de 80 at% Co. Porém, segundo o consenso de cálculos de bandas para o cobalto hcp ou fcc [51], [52], [53] a sub-banda-d ( $\uparrow$ ) deverá estar novamente completamente preenchida no metal puro.

Mais recentemente, Vasil'eva e colaboradores [54] tornaram a medir o efeito Hall e a resistividade nestas ligas. Seus resultados de resistividade não diferem dos de Beitel e Pugh, apenas que mediram também em outras temperaturas e obtiveram uma relação do tipo  $R_1 = a\rho + b\rho^2$  entre o coeficiente Hall anômalo e a resistividade.

Ainda Vasil'eva e Kadyrov [55] mediram o efeito Nernst-Ettingshausen e a resistividade nestas ligas em função da concentração e temperatura. Estes autores obtêm que a constante Nernst-Ettingshausen anômala  $Q_s$  e a resistividade são relacionadas na forma  $Q_s = -(\alpha + \beta\rho)T$ , onde T é a temperatura absoluta e  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros independentes de  $\rho$  e T.

A resistividade elétrica de ligas diluídas CoFe foi estudada por Loegel e Gautier [24] e por Durand e Gautier [35] até o limite máximo de 1 at% para a concentração de ferro.

Estes autores obtiveram que nestas ligas o desvio da regra de Matthiessen é fraco e dependente da concentração a par

tir de 20°K, e procuraram interpretar seus resultados segundo o modelo de duas correntes.

Loegel e Gautier mediram ligas ternárias CoIrFe, CoRuFe e CoOsFe e determinaram segundo o método proposto por Leonard e colaboradores [33] as contribuições do ferro para a resistividade residual

$$\begin{aligned}\rho_o(\uparrow) &= 0.54 \mu\Omega\text{-cm/at\%} \\ \rho_o(\downarrow) &= 6.67 \mu\Omega\text{-cm/at\%} \\ \alpha &= 12.3\end{aligned}\tag{21.1}$$

Isto fornece uma resistividade residual em ligas CoFe de

$$\rho_o = \frac{\rho_o(\uparrow) \rho_o(\downarrow)}{\rho_o(\uparrow) + \rho_o(\downarrow)} = 0.50 \mu\Omega\text{-cm/at\%}\tag{21.2}$$

Já Durand e Gautier encontraram um valor aproximado de  $\rho_o = 0.4 \mu\Omega\text{-cm/at\%}$  medindo diretamente em ligas binárias.

## 22. Resistividade Residual

Os resultados de resistividade residual para as ligas tratadas termicamente da maneira descrita na secção 17 são mostrados na Figura 29.

De imediato verifica-se que estes valores são muito pequenos se comparados com os observados em outras ligas de cobalto [35] e que é impossível, para as ligas diluídas, tomar-se a

aproximação usual  $\rho_0 = c \times \text{constante}$ .

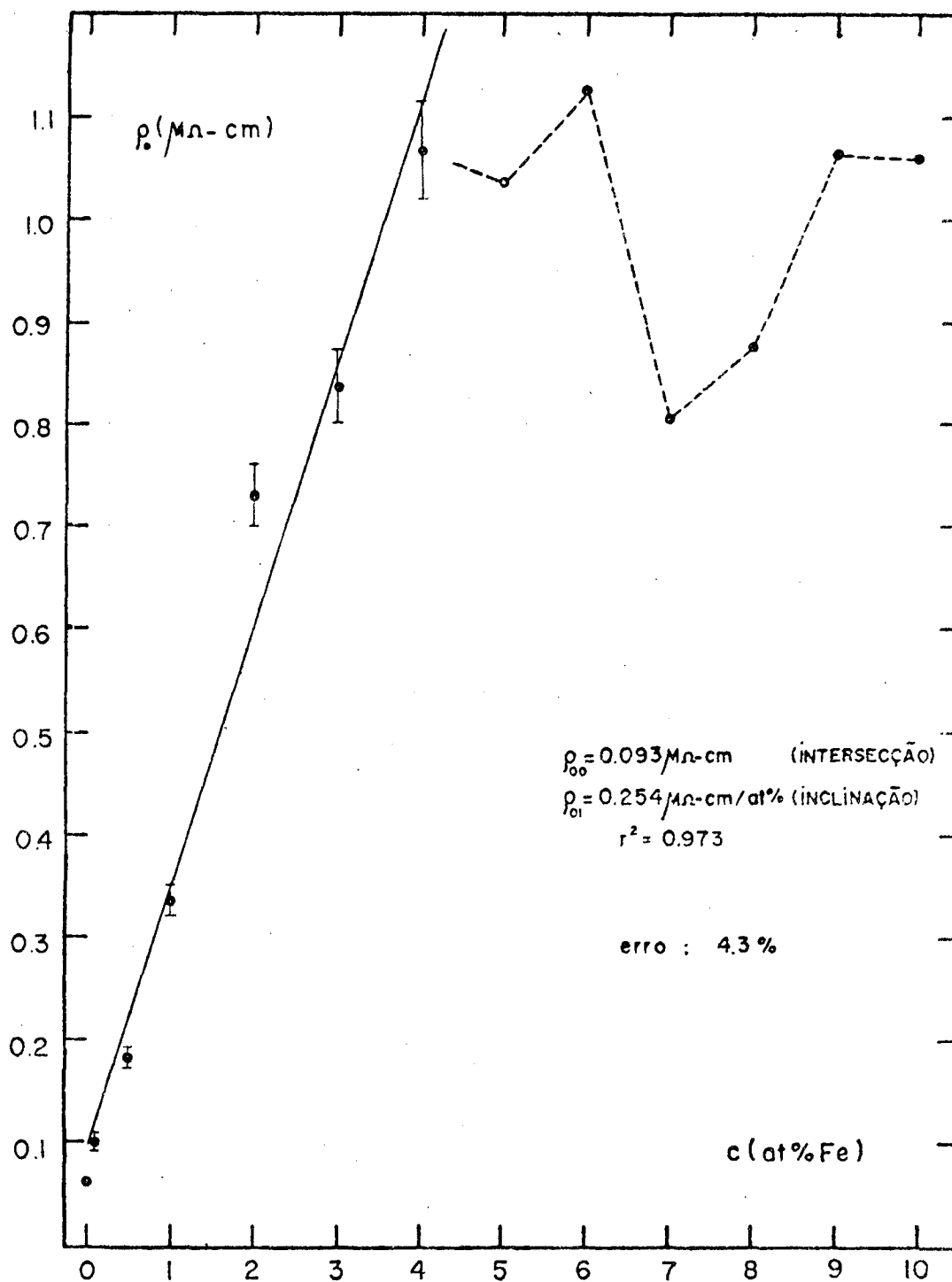


Fig. 29 - Resistividade residual das ligas CoFe. A reta é um ajuste segundo (22.1)



Quando a concentração tende para zero,  $\rho_0$  tende a um valor suficientemente grande de modo a não poder ser desprezado. Isto deve-se, é claro, ao fato de que a resistividade devido às impurezas não é muito mais forte que a causada pelas imperfeições de rede, em contraste com a maior parte das ligas diluídas de metais de transição.

Convém notar que nestas ligas, aparte do baixo valor da resistência causada pelas impurezas, os defeitos de rede produzem um efeito bastante forte. Isto deve ser relacionado à pequena quantidade de fase cúbica existente nas ligas diluídas, o que distorce consideravelmente a rede cristalina.

Normalmente, os resultados de resistividade residual permitem estabelecer-se o limite de concentração de impureza até o qual a liga pode ser considerada diluída. Estas medidas de  $\rho_0$  no CoFe indicam que o potencial de desordem introduzido pelo ferro não é forte. Então poderia se esperar que a estrutura de bandas eletrônicas da liga seguisse um modelo de banda rígida, com o potencial de desordem dado pela aproximação do cristal virtual. No entanto, a regra de Nordheim (9.7), claramente, não se verifica e até mesmo pode-se questionar se o comportamento diluído se estende somente até 2 at% Fe ou se 4 at% Fe é ainda não-concentrada.

Procurando-se ajustar os resultados de  $\rho_0$  até  $c = 4$  de acordo com a função

$$\rho_0 = \rho_{00} + \rho_{01}c, \quad (22.1)$$

onde  $\rho_{00}$  e  $\rho_{01}$  são constantes, nota-se da Figura 29 que os pon

tos  $c = 0.1, 0.5$  e  $2$  afastam-se da curva além da imprecisão experimental associada à determinação da resistividade.

Pode-se alinhar uma série de razões para explicar o afastamento destes pontos. A mais importante é a possibilidade de ocorrência de textura [56] nas amostras que seriam, supostamente, policristalinas e aleatoriamente orientadas.

A existência de distintas texturas é bem conhecida no caso de ligas de níquel, particularmente NiFe e NiCo [57], e variam com a fusão, com o trabalho a frio e com o tratamento térmico.

Nas ligas diluídas CoFe, a estrutura cristalina é hcp e então a resistividade num monocristal deve ser anisotrópica. Assim, se houver uma orientação preferencial, é possível que o valor da resistividade residual se afaste acentuadamente do esperado para uma liga policristalina completamente aleatória.

A única maneira satisfatória de evitar o problema das texturas é fazer medidas num conjunto de monocristais e tomar a média policristalina correta destes valores. Este procedimento, contudo, é inviável neste trabalho.

Outra indicação da ocorrência de textura é a variação dos dados experimentais referidos na literatura. Loegel e Gautier referenciam  $\rho_0 = 0.50 \mu\Omega\text{-cm/at\%}$ , Durand e Gautier obtiveram  $\rho_0 = 0.40 \mu\Omega\text{-cm/at\%}$ , enquanto que o resultado deste trabalho é  $0.35 \mu\Omega\text{-cm/at\%}$ .

Por outro lado, é possível que somente se possa considerar a liga diluída até a concentração de  $2 \text{ at\% Fe}$ . Então, o ajuste mais adequado para os pontos experimentais não seria exatamente uma reta, mas uma função do tipo

$$\rho_0 = \rho_{00} + \rho_{01} c + \rho_{02} c^2 \quad (22.2)$$

que é mencionada também por Cadeville e Roussel [25]. O termo  $\rho_{00}$ , independente de  $c$ , é atribuível aos defeitos cristalinos;  $\rho_{01}$  seria o termo resistivo devido a impurezas isoladas e o afastamento da linearidade, em geral muito pequeno, pode ser devido à interação entre as impurezas ou mesmo a uma mistura de spin de temperatura zero.

Objetivando outra tentativa para a definição do limite diluído e também buscando possíveis motivos que expliquem a dispersão dos pontos experimentais, refez-se o tratamento térmico das ligas com 0.5, 2, 3, 4 e 5 at% Fe e tornou-se a medir a resistividade residual nestas amostras.

O novo tratamento consistiu de um recozimento a  $650^{\circ}\text{C}$  por 20 horas e do resfriamento feito em taxas de  $100^{\circ}\text{C/h}$  até  $450^{\circ}\text{C}$  e deste ponto até ambiente, de apenas  $0.5^{\circ}\text{C/min}$ . Isto assegura que o resfriamento através da região de transição estrutural foi uma ordem de grandeza mais lento que o anterior. Teoricamente, portanto, poderia-se esperar uma diminuição da fase fcc congelada nas ligas e, devido ao aumento da ordem, uma consequente diminuição da resistividade residual.

O resultado que se obteve é mostrado na Figura 30, juntamente com os dados referentes ao primeiro tratamento.

Observa-se, surpreendentemente, que a resistividade residual cresceu em todas as amostras. Num caso (4%) a diferença de valores é notável. Este comportamento é dificilmente explicável, senão pela hipótese de ocorrência de textura. De qualquer modo, fica evidente a forte influência do tratamento térmico nos resultados experimentais. Isto, naturalmente, prejudica a utilização dos dados fornecidos pelas referências [24] e [35], princí

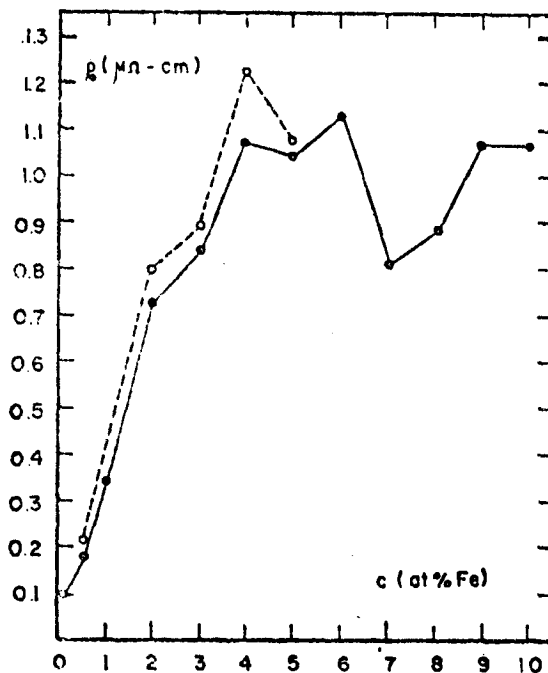


Fig. 30 - Resistividade residual no CoFe. A linha tracejada corresponde ao 2º tratamento térmico

palmente pretendendo-se uma análise completa em termos do modelo de duas correntes.

Por outro lado, o limite diluído não fica exatamente estabelecido sendo então necessária a utilização dos dados de resistividade ideal.

A partir de 5 at% Fe, o comportamento de  $\rho_0$  é fortemente marcado não somente por interações entre impurezas, mas principalmente pela estrutura cristalina das amostras. Pela análise de raios-X, verificou-se que em 5 e 6 at% Fe a fase fcc ocorre em quantidade elevada, além de que em 5 at% Fe o parâmetro de rede típico desta estrutura tem um pequeno aumento. É, portanto, esperado que estas amostras não se manifestem mais como diluídas.

Uma das características mais interessantes da Figura 29

é a pronunciada queda de  $\rho_0$  em  $c = 7$ . Nesta concentração, segundo a análise de raios-X e as referências anteriores [36], é majoritariamente a fase cúbica. Assim, ocorre uma significativa alteração na estrutura de bandas do material e isto se reflete nos dados de resistividade elétrica. É interessante notar que as amostras na forma fcc tem uma resistividade/at% bem menor que as hexagonais.

Apesar de não se poder determinar exatamente os parâmetros característicos da condução por duas bandas, pode-se verificar, qualitativamente, o que deve ocorrer considerando válido o modelo.

Observando a Figura 31 que fornece a densidade de estados para o cobalto puro, pode-se considerar que a resistividade  $\rho_0(\uparrow)$  seja devida a eventos de espalhamento na banda-s somente.

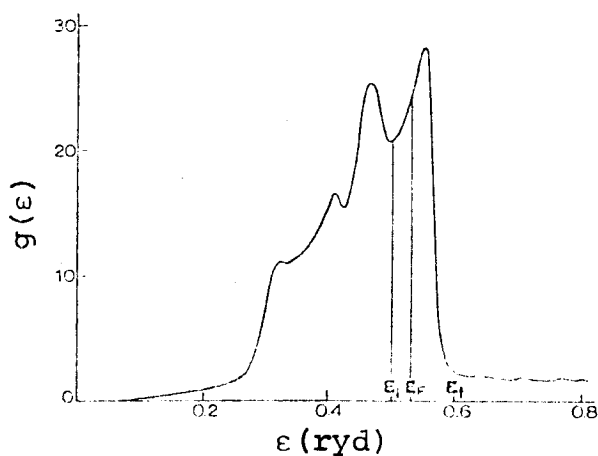


Fig. 31 - Densidade de estados do Co hcp.  $g(\epsilon)$  é o número de estados por ryd por at por spin [51]

Tomando-se  $\alpha = 12$ , obtêm-se para as ligas diluídas onde  $\rho_0 = 0.35 \mu\Omega\text{-cm/at\%}$  os valores  $\rho_0(\uparrow) = 0.38 \mu\Omega\text{-cm/at\%}$  e

$$\rho_0(\uparrow) = 4.55 \mu\Omega\text{-cm/at\%} .$$

Com a mudança de estrutura para fcc, a resistividade residual por átomo por cento diminui para  $\rho_0 = 0.12 \mu\Omega\text{-cm/at\%} .$

Como tem-se

$$\rho_0 = \frac{\alpha}{\alpha + 1} \rho_0(\uparrow)$$

ou

(22.3)

$$\rho_0 = \frac{1}{\alpha + 1} \rho_0(\uparrow)$$

a diminuição de  $\rho_0$  implica na diminuição das resistividades características de cada sub-banda. Se, por exemplo,  $\alpha$  se mantiver constante, obtém-se  $\rho_0(\uparrow) = 0.11 \mu\Omega\text{-cm/at\%}$  e  $\rho_0(\downarrow) = 1.33 \mu\Omega\text{-cm/at\%}$ . Deste ponto de vista parece difícil aceitar a hipótese de Beitel e Pugh [48], que sugerem que a resistividade cresce até 10 at% Co devido ao surgimento de lacunas nas duas sub-bandas de spin. Os dados do presente estudo sugerem que, ao contrário, sempre há uma sub-banda com pequena resistência e que assim o aumento de  $\rho$  até 10 at% deve ser atribuído ao potencial de espalhamento originado pela desordem introduzida pela impureza.

### 23. Resistividade Dependente de Temperatura nas Ligas Diluídas

Nas Figuras 32 e 33 mostra-se os desvios da regra de Matthiessen nas ligas CoFe 0.5, 1, 2, 3 e 4 at%. A liga CoFe 0.1

at% não tem desvio mensurável.

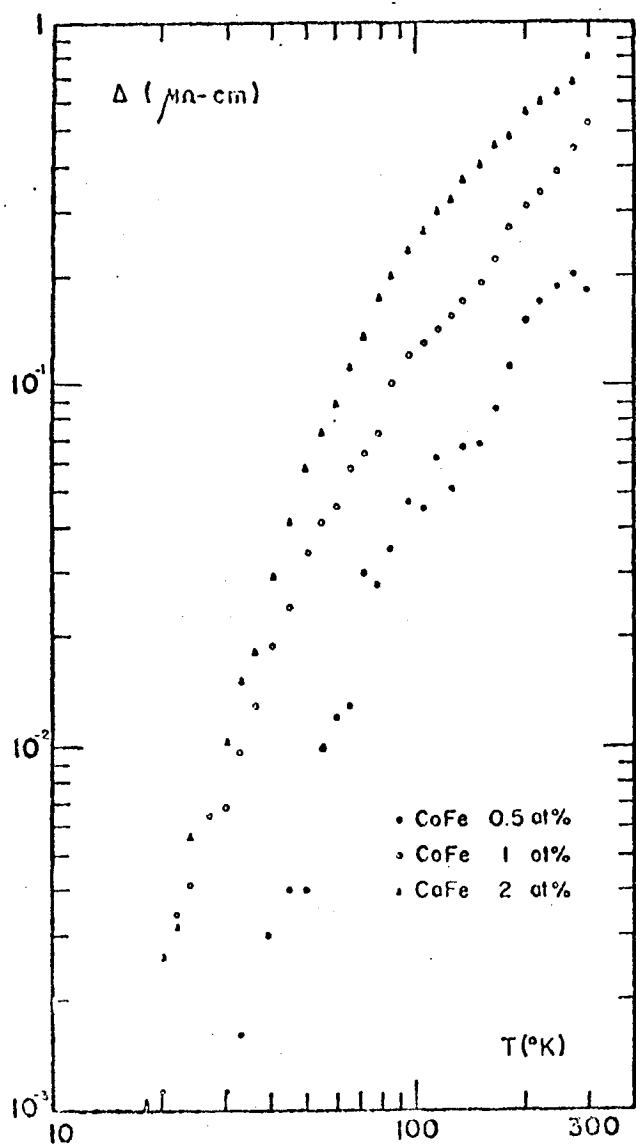


Fig. 32 - Desvio da Regra de Matthiessen

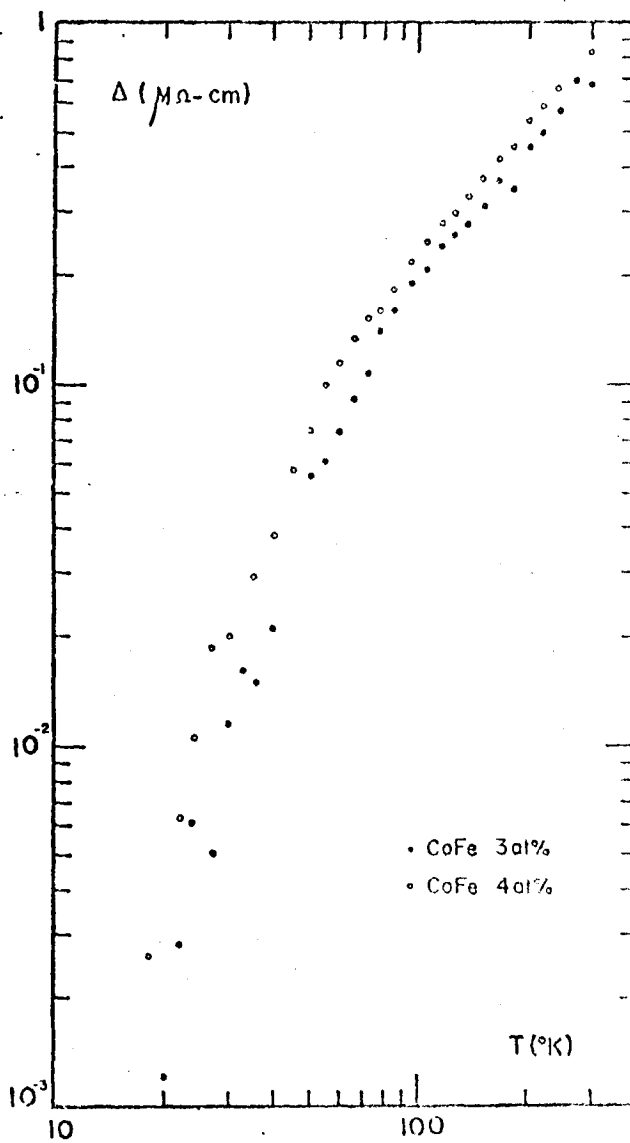


Fig. 33 - Desvio da Regra de Matthiessen

A primeira tentativa de interpretação destes resultados faz-se com o modelo de duas bandas não acopladas (sem mistura de spin). Para tanto, verifica-se que é válida a relação KSW (14.9) e calcula-se os coeficientes KSW  $\delta$  e  $\gamma$ . Estes coeficien

tes são dependentes de temperatura, mas não dependem da concentração da liga. Na Figura 34 apresenta-se um gráfico típico de  $\rho_0(c)/\rho_m(T)$  contra  $\rho_0(c)/\Delta(T, c)$ .

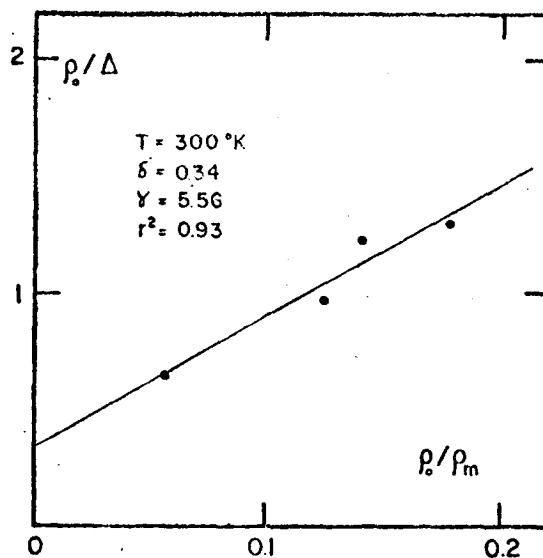


Fig. 34 - Gráfico KSW

A ajustagem dos pontos a uma reta se faz segundo o método da regressão linear. O coeficiente de determinação  $r^2$  indica quão bom é o ajuste (idealmente  $r^2 = 1$ ). A intersecção da reta no eixo das ordenadas fornece o coeficiente  $\delta$ , ao passo que a inclinação fornece  $\gamma$ .

Dos gráficos KSW pode-se estabelecer o limite diluído para estas ligas: a partir de  $c = 5 \text{ at\% Fe}$  a relação (14.9) não é mais obedecida.

Por outro lado, o DMR apresentado pela amostra CoFe 0.5 at% é muito fraco, de modo que os pontos correspondentes a esta amostra nos gráficos KSW aparecem excessivamente desviados. Este desvio pode ser entendido se a amostra de Co puro, em razão



de sua resistividade residual razoavelmente grande, apresentar ela própria um pequeno DRM. Isto afetaria mais fortemente o DRM da amostra CoFe 0.5 at%, por ser este naturalmente mais fraco.

As Figuras 35 e 36 mostram os valores obtidos para  $\gamma$  e  $\delta$  em função da temperatura.

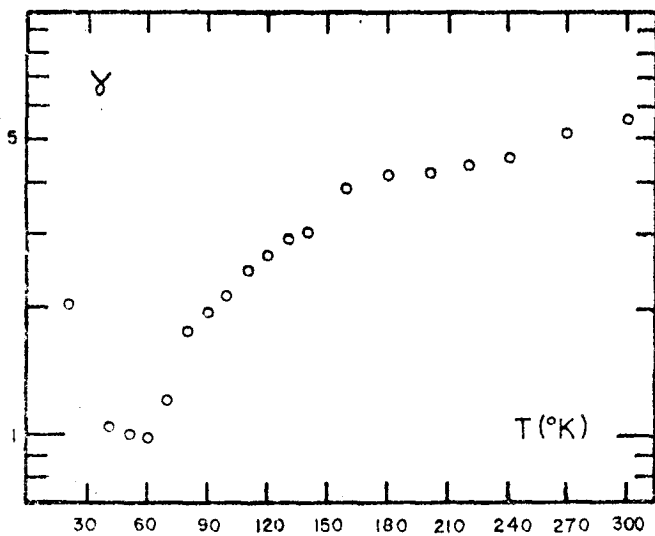


Fig. 35 - Coeficiente KSW  $\gamma$   
(inclinação)

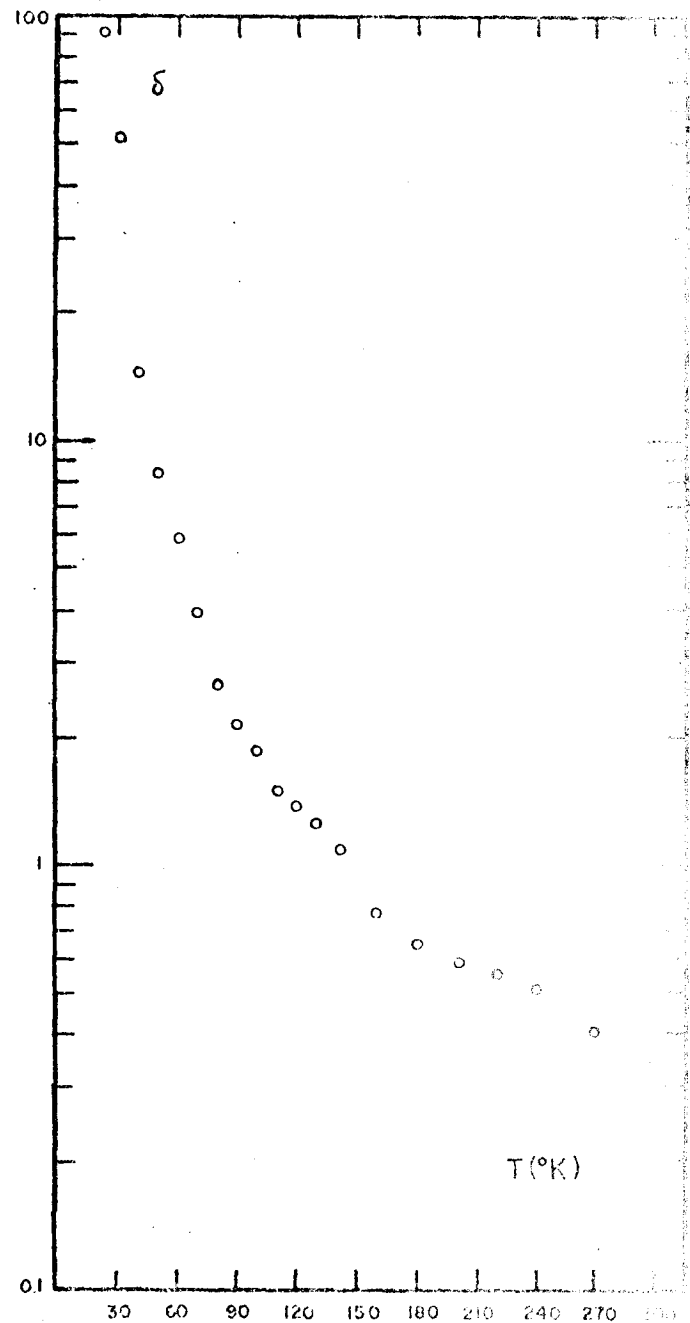


Fig. 36 - Coeficiente KSW  $\delta$   
(intersecção)

A variação com a temperatura de  $\delta$  e  $\gamma$  é qualitativamente a mesma obtida por Schwerer e Conroy [22] para as ligas NiFe e NiCr.

No modelo de duas bandas, o quociente  $\delta/\gamma$  é, segundo (14.8),

$$\xi = \frac{\delta}{\gamma} = \frac{\alpha(1 + \mu)^2}{\mu(1 + \alpha)^2} \quad (23.1)$$

Como  $\alpha$  deve ser independente da temperatura, a função  $\xi(T)$  mostra ser impossível um ajuste para  $\mu$ . Por exemplo, tomando-se  $\alpha = 12$ , os valores calculados para  $\mu$  segundo (23.1) tornam-se imaginários para temperaturas superiores a  $150^\circ\text{K}$ . Valores reais para  $\mu$  em todo o intervalo de temperatura estudado, obtêm-se apenas se  $\alpha > 65$ , o que não é fisicamente aceitável.

Esta breve inspeção mostra que este modelo simples não é viável para explicar a resistividade no cobalto e suas ligas diluídas com ferro.

Em vista disto, a opção restante para a interpretação das medidas é o modelo da mistura de spins. Como se ressaltou anteriormente, o modelo de Campbell [19] teve sucesso em diversos casos em que o modelo sem acoplamento de bandas havia falhado. Agora, entretanto, as fórmulas envolvidas são muito complicadas e embora seja previsto que o desvio da regra de Matthiessen satisfaça uma relação KSW [22], é mais simples analisar-se diretamente os resultados para a resistividade total segundo (15.10).

É claro, no entanto, que com apenas uma série de ligas não se pode estabelecer, com precisão, os parâmetros característicos do modelo. Desta forma, é necessário utilizar-se os dados

referidos por Loegel e Gautier, que mediram 6 séries de ligas binárias de cobalto. Estes dados estão mostrados na Tabela 7 da secção 20.

Pode-se escrever a expressão (15.10) na forma mais simplificada

$$\rho_{\ell}(T, c) = \frac{\beta R + \rho(\uparrow\downarrow) (\beta + 1)}{(\beta + 1) + 4 \frac{\rho(\uparrow\downarrow)}{R}} \quad (23.2)$$

onde

$$\begin{aligned} R &= \rho_m(\uparrow) + \rho_o(\uparrow) \\ &= \rho_m(\uparrow) + \rho_o \frac{(\alpha + 1)}{\alpha} \end{aligned} \quad (23.3)$$

e

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\rho_m(\downarrow) + \rho_o(\downarrow)}{\rho_m(\uparrow) + \rho_o(\uparrow)} \\ &= \frac{\mu \rho_m(\uparrow) + \rho_o(\alpha + 1)}{\rho_m(\uparrow) + \rho_o \left( \frac{\alpha + 1}{\alpha} \right)} \end{aligned} \quad (23.4)$$

Então, em cada temperatura, procura-se o melhor acordo dos resultados experimentais com as escolhas possíveis para  $\alpha$ ,  $\mu$ ,  $\rho_m(\uparrow)$  e  $\rho(\uparrow\downarrow)$ . Como ponto de partida para estas escolhas toma-se os valores de Loegel e Gautier, embora estes limitem sua análise a 50<sup>o</sup>K. A resistividade residual  $\rho_o$  é o próprio valor experimental.

Na Tabela 8 apresenta-se, para várias temperaturas, os

"melhores valores" para cada liga dos quatro parâmetros, juntamente com os desvios relativos entre o valor calculado e o valor medido para a resistividade total.

A precisão das medidas permite apenas que se inicie a análise em 20°K.

T (°K)	$\mu$	$\rho_m(\uparrow)$ ( $\mu\Omega$ -cm)	$\rho(\uparrow\uparrow)$ ( $\mu\Omega$ -cm)	D (%)				
				c=0.5	1	2	3	4
20	17	0.0025	0.010	0	0.3	0	0.2	0.3
30	15	0.011	0.035	3.3	0.5	0.3	0.3	1.3
40	13	0.035	0.085	5.9	0	1.0	0.3	1.3
45	10	0.050	0.120	5.2	0	1.0	0	1.3
50	8	0.085	0.165	7.6	0	1.0	1.3	2.3
60	7	0.17	0.25	4.6	0	1.9	0.9	2.3
72	5	0.32	0.39	3.3	0	2.2	0	2.4
78	4	0.43	0.50	2.8	1.1	1.4	0.9	0.5
85	4	0.57	0.55	2.4	0	1.9	1.2	0.5
95	3.7	0.80	0.62	1.9	0	1.7	1.1	0.5
105	3.7	1.06	0.66	3.3	0.7	2.0	1.0	0.4
150	$\approx 3.5$	<2.5	<0.8					
200	$\approx 3.5$	<4.5	<0.9					
295	<3.5	<8.0	<0.9					

Tabela 8. - Resistividade associada à banda ( $\uparrow$ ) e teor de mistura de spin para o cobalto puro. D é o erro relativo entre os valores medidos e calculados segundo (23.2) para as resistividades das ligas. O parâmetro  $\alpha$  se mantém constante ( $\alpha = 12$ ).

Observa-se que o desvio  $D = \frac{\rho_{\text{calc.}} - \rho_{\text{med.}}}{\rho_{\text{med.}}}$  tende a ser maior na amostra CoFe 0.5 at%. Nas outras amostras D é menor que o erro experimental.

Até 40°K é possível ajustar-se os resultados experimentais exatamente com os valores de Loegel e Gautier.

Em temperaturas maiores, no entanto, o acordo melhora-se  $\mu$  decrescer mais rapidamente que o previsto por aqueles autores e também se  $\rho(\uparrow\uparrow)$  iniciar a saturar em 80°K, e não em 45°K segundo apontam Loegel e Gautier.

As tendências de  $\mu$  diminuir e  $\rho(\uparrow\uparrow)$  aumentar são coerentes e indicam que as correntes tornam-se mais misturadas.

Em temperaturas maiores que 105°K torna-se muito difícil decidir-se por um único conjunto de parâmetros. Para uma investigação em temperaturas superiores a esta seria necessário um número maior de ligas, de modo que se pudesse dispor de mais equações. Assim, para  $T > 105^\circ\text{K}$  apresenta-se somente estimativas para os limites superiores de  $\rho_m(\uparrow)$ ,  $\mu$  e  $\rho(\uparrow\uparrow)$ , considerando-se ainda  $\alpha$  como constante.

A Figura 37 mostra  $\rho_m(\uparrow)$  e  $\rho(\uparrow\uparrow)$  segundo o melhor ajuste com os dados experimentais deste trabalho.

Seguindo-se então o modelo proposto nas equações (15.12), tenta-se interpretar  $\rho_m(\uparrow)$  como uma função de Bloch - Gruneisen. Proceda-se de modo similar à secção 20 e ajusta-se a curva experimental entre 40 e 60°K para evitar as contribuições de baixa temperatura.

Obtêm-se, então

$$\rho_{BG} = AT^5 J_5\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (23.5)$$

onde

$$\theta_D = 380^\circ\text{K} \quad e$$

$$A = 2.8 \cdot 10^{-12} \mu\Omega\text{-cm}/^\circ\text{K}^5$$

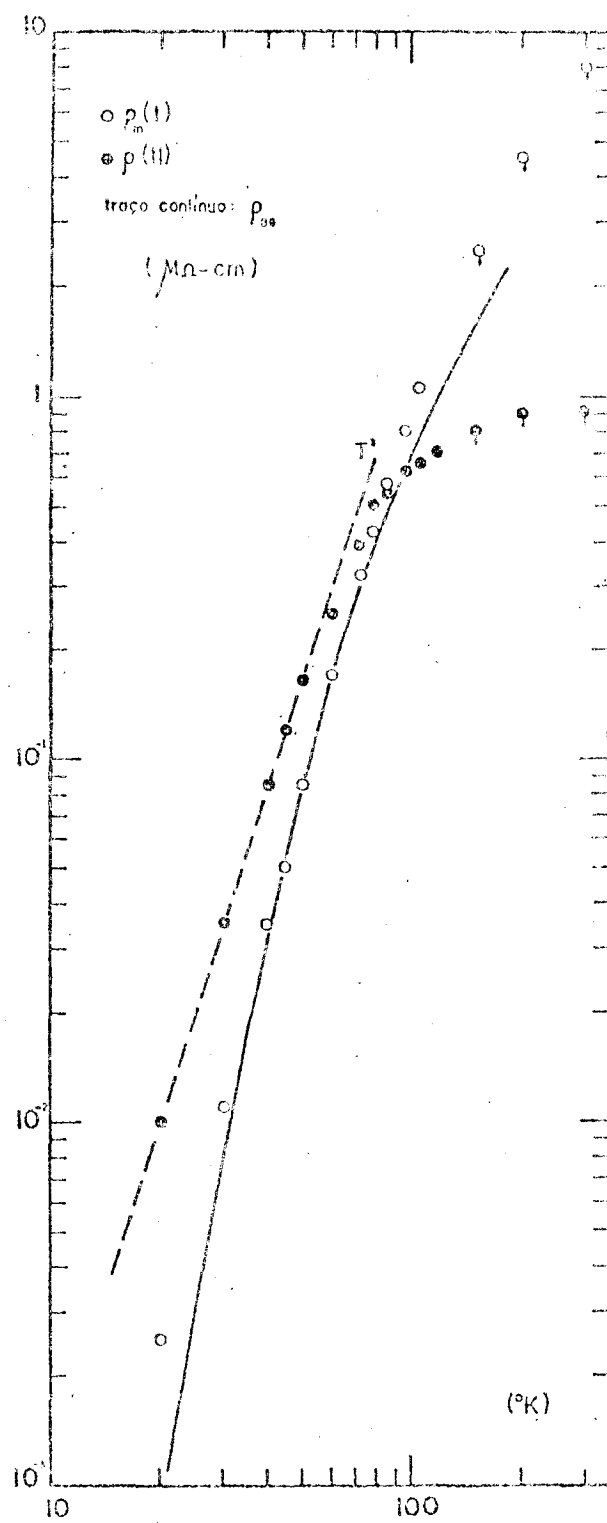


Fig. 37 -  $\rho_m(T)$  e  $\rho(T)$  em função da temperatura para o cobalto

A curva (23.5) é plotada juntamente com os pontos ex

perimentais de  $\rho_m(\uparrow)$  na Figura 37. Observa-se que a concordância é pobre em baixas temperaturas ( $T < 30^\circ\text{K}$ ), onde espera-se que realmente hajam contribuições dominantes de processos elétron-elétron e elétron-magnon. Para  $T > 80^\circ\text{K}$ , novamente a curva teórica afasta-se fortemente da experimental. Isto mostra que o espalhamento elétron-fônon s-s sozinho não responde pela resistividade da banda majoritária ( $s\uparrow$ ), mesmo em temperaturas intermediárias.

Tende-se, assim, a acreditar que os termos magnéticos desempenhem um papel fundamental na descrição de  $\rho_m(\uparrow)$ .

A interpretação da curva para  $\rho(\uparrow\uparrow)$  é muito complicada. A tendência à saturação já havia sido apontada por Loegel e Gautier e por cálculos teóricos de Fert [26]. Este termo tem sido tradicionalmente atribuído a processos de espalhamento elétron-magnon. No entanto, neste caso em temperaturas entre  $20^\circ\text{K}$  e  $50^\circ\text{K}$  a dependência com a temperatura de  $\rho(\uparrow\uparrow)$  é aproximadamente  $T^3$  e não  $T^2$ , como é esperado para espalhamento elétron-onda de spin.

O fato de  $\rho_m(\uparrow)$  ser mais forte que  $\rho_m(\uparrow)$  ( $\mu > 1$ ) concorda com o modelo de resistividade de um ferromagneto forte descrito pelas equações (15.12). Evita-se tratar esta corrente em maiores detalhes devido a uma certa indefinição existente na determinação de  $\mu$  em baixas temperaturas, o que poderia levar a funcionalidades com  $T$  muito diferenciadas para  $\rho_m(\uparrow)$ .

Este método, embora utilizando os resultados de Loegel e Gautier, é o único realizável tomando-se em conta o fato de haver-se medido apenas uma série de ligas.

A plausibilidade física das contribuições resistivas obtidas mostra, no entanto, a validade de sua aplicação.

Obviamente, os resultados quantitativos apresentados possuem restrições. Por exemplo, pode-se lembrar que do ponto de vista estrutural as amostras apresentam o problema da mistura de fases. Embora sendo pequena a quantidade de fase fcc, é possível que esta influa consideravelmente na resistividade em temperaturas intermediárias e altas pelas mudanças que introduz no espectro de fônons. Anisotropias devido à textura também podem influenciar os resultados.

De qualquer modo, a resistividade dependente de temperatura nas ligas diluídas CoFe sugerem a validade do modelo geral de duas bandas acopladas para o cobalto.

Naturalmente, são interessantes experiências em outras propriedades de transporte como magnetoresistência e efeito Hall, que podem confirmar ou não as hipóteses aqui discutidas. Também permanece ainda não convenientemente estudado o intervalo de temperatura  $100^{\circ}\text{K} < T < 300^{\circ}\text{K}$ . Medidas precisas de resistividade em ligas de Co nesta região certamente levariam a uma melhor compreensão dos mecanismos de espalhamento dos elétrons de condução que são dominantes neste intervalo de temperatura.

#### 24. Resistividade Dependente de Temperatura nas Ligas Concentradas

As medidas nestas ligas não são facilmente interpretáveis. A existência de mistura de estruturas se manifesta de forma crítica, tornando a resistividade destas amostras em funções complicadas da temperatura e da concentração.

A dependência com a temperatura é discutida colocando-



se os resultados na forma da diferença: resistividade ideal da liga menos a resistividade ideal do cobalto. Agora, entretanto, não é correto denominar-se esta diferença por desvio da regra de Matthiessen, já que se trata de ligas substitucionais não-diluídas onde o potencial de desordem assume papel relevante na descrição da resistividade elétrica. Ainda assim, por não dispor-se de outro parâmetro mais conveniente, mede-se a resistividade destas ligas em relação à do metal puro.

A Figura 38 mostra o desvio para as ligas CoFe 5 at% e 6 at%.

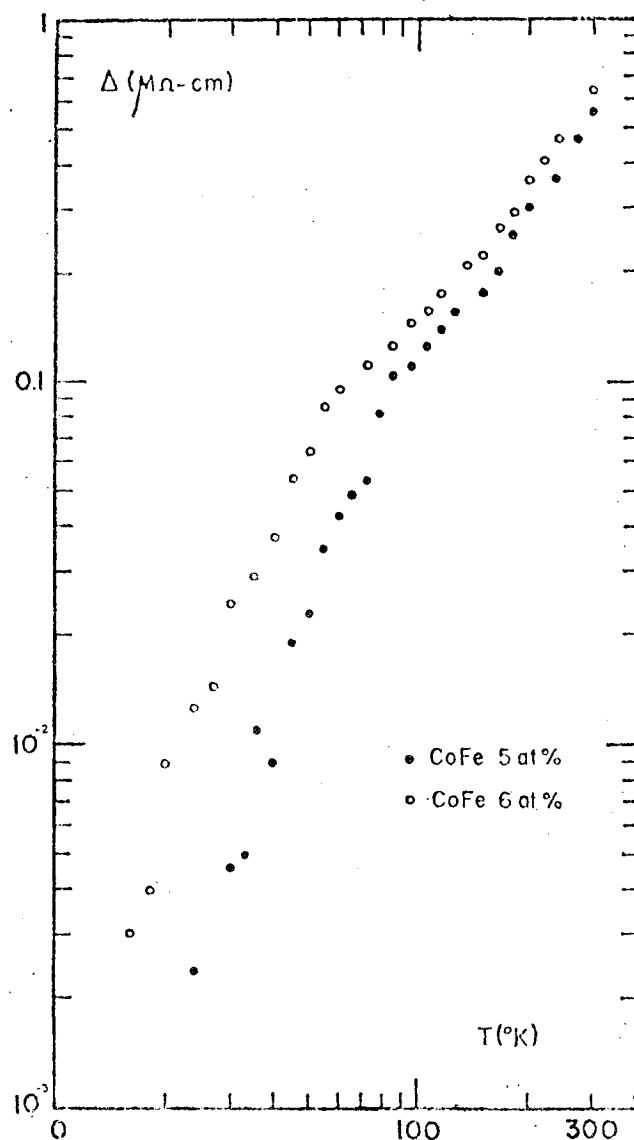


Fig. 38 - Desvio da Regra de Matthiessen

Observa-se que, qualitativamente, estes desvios são muito similares aos apresentados pelas ligas diluídas. Quantitativamente, o desvio da amostra  $c = 5$  at% Fe se mostra surpreendentemente fraco, com a mesma intensidade que o da amostra CoFe 1 at%.

Os parâmetros do modelo de duas correntes não reproduzem a resistividade destas amostras, embora possa-se supor que as causas dos desvios nestas ligas sejam da mesma natureza que nas diluídas. Certamente, entretanto, a ocorrência de grande quantidade de fase cúbica e a alteração no parâmetro de rede, com as consequentes mudanças do volume atômico e das constantes de força, modificam fortemente as bandas eletrônicas e o espectro de fônons destas amostras. Portanto, devem se alterar as resistividades características de cada sub-banda de spin.

Nas amostras em 7, 8 e 9 at% Fe,  $\Delta$  toma uma forma bem diferenciada dos demais, conforme se observa na Figura 39.

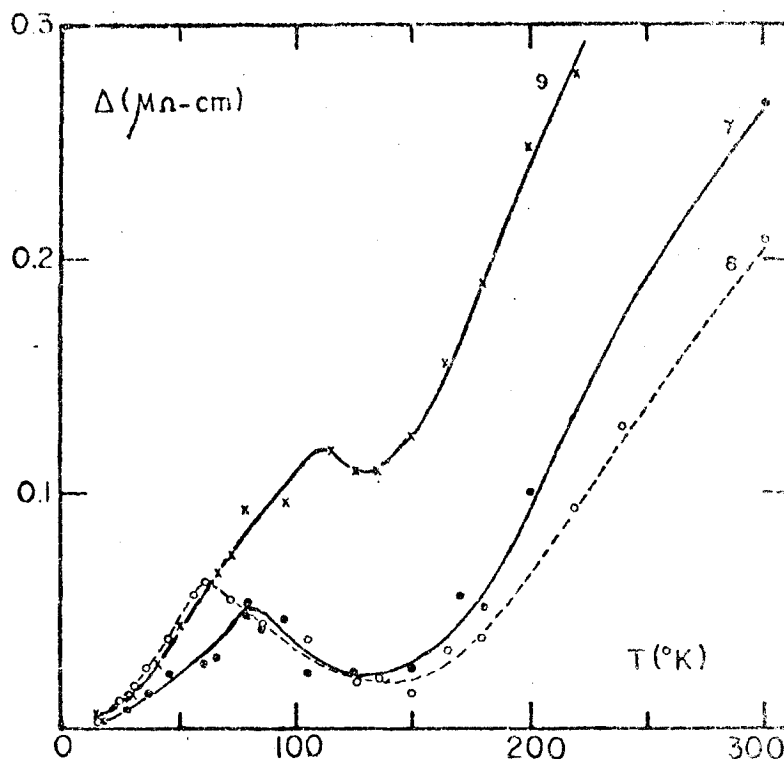


Fig. 39

O surgimento de um máximo relativo - menos destacado em CoFe 9 at% - indica fortes alterações nos mecanismos de espalhamento nestas ligas, com relação às demais.

A identificação das causas que produzem este comportamento é muito difícil, por tratar-se de ligas magnéticas e concentradas. Muito pouca teoria tem sido desenvolvida visando a compreensão de suas propriedades de transporte.

De qualquer modo, por referência de Bozorth [44] e de medidas de magnetização feitas por Schreiner [58] não se constata qualquer anomalia com o estado magnético destas ligas: o momento magnético cresce linearmente com a adição de Fe. Portanto, o comportamento de  $\Delta$  não deve estar relacionado às propriedades magnéticas não-usuais do material.

Estes desvios devem estar relacionados com mudanças de estrutura de bandas e espectro de fônons, já que nestas amostras tem-se fase estrutural totalmente fcc.

Reforçando o argumento, referencia-se que Shapiro e Moss [59] ao estudarem a dinâmica de rede do CoFe 8 at% fcc, obtiveram que esta liga se comporta de maneira quase igual ao Ni puro e, portanto, diferentemente do cobalto puro. A comparação das resistividades elétricas, contudo, não é válida já que as propriedades magnéticas do níquel e da liga diferem consideravelmente.

Na amostra CoFe 10 at% verifica-se novamente comportamento diferente na resistividade elétrica ( $\Delta$  é mostrado na Figura 40). A razão pode estar ligada às alterações nas constantes elásticas desta amostra. Wazzan e colaboradores [60] mediram as constantes elásticas contra temperatura de 3 amostras CoFe fcc

com 6, 8 e 10 at% Fe, e verificaram nesta última um comportamento diferenciado em relação as outras duas. A razão da alteração nas constantes elásticas pode estar ligada à formação de estrutura austenite+ferrite nesta liga, ou seja, é possível que existam, na amostra, pequenas quantidades de ferrite - o que se havia suspeitado no exame de raio-X. O próprio Hansen [36] admite a ocorrência de mistura de fases nesta concentração.

A Figura 41 mostra, para várias temperaturas, a variação da resistividade das ligas não-diluídas com a concentração.

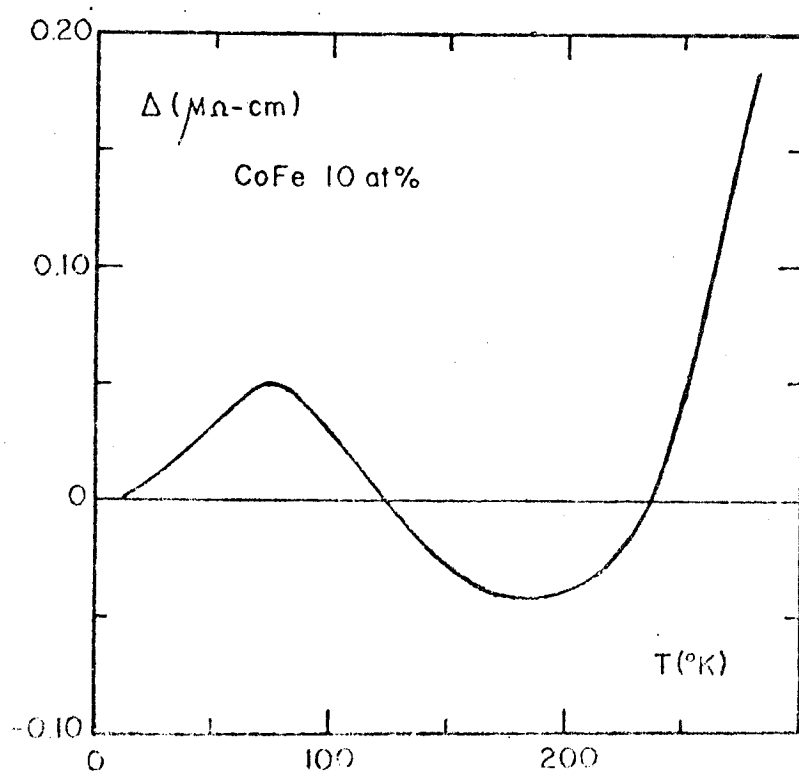


Fig. 40 -  $\Delta$  para a amostra CoFe  
10 at%

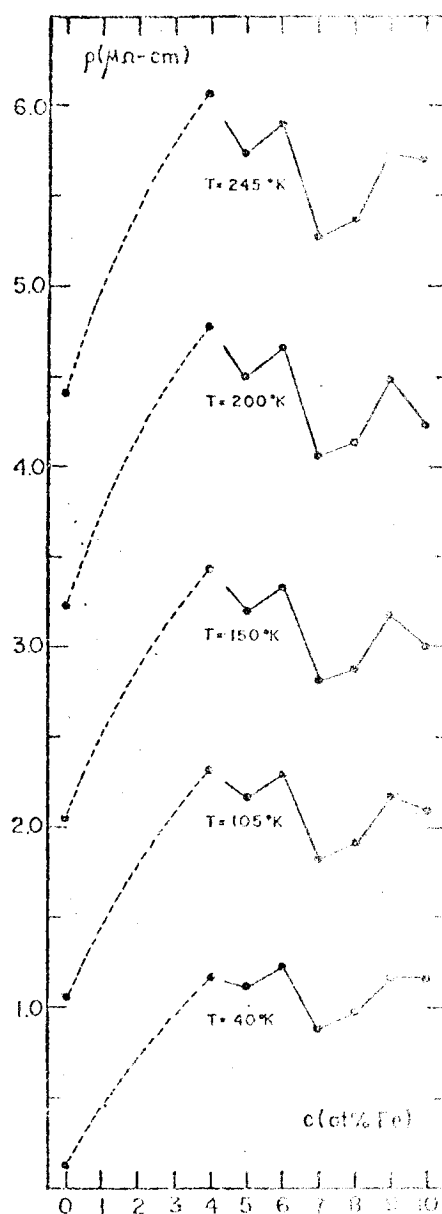


Fig. 41 - Variação da resistividade com a concentração de Fe nas ligas não-diluídas

As características mais interessantes das curvas da Figura 41 foram também verificadas na curva para a resistividade residual (Figura 29), ou seja o valor baixo da resistência da amostra CoFe 5 at% e o forte decréscimo existente em  $c = 7$  at% Fe o que indica a mudança de fase estrutural hcp  $\rightarrow$  fcc. O comportamento anômalo da resistividade dependente de temperatura da amostra de 10 at% Fe fica também demonstrado.

De qualquer forma, é extremamente complicado o problema de examinar-se as causas determinantes do comportamento resistivo nestas amostras. A razão principal destas dificuldades, presume-se, esteja ligada a não-uniformidade da fase estrutural. De qualquer forma, face aos resultados obtidos, a suposição de Beitel e Pugh [48] de que a resistividade do CoFe, neste intervalo de concentração, simplesmente cresce com o aumento de lacunas na banda-d devido a adição de Ferro, não é satisfatória. A efetividade do espalhamento s-d pode realmente aumentar com a concentração, mas outros mecanismos concorrentes tão ou mais efetivos, certamente estão presentes.

## CONCLUSÕES

A adição de pequenas quantidades de ferro ao cobalto hcp tende a estabilizar uma fase cúbica de face concentrada. Este é um fato importante a levar-se em conta na interpretação dos resultados obtidos para a resistividade elétrica das ligas CoFe.

As medidas realizadas permitiram concluir que as ligas apresentam-se como diluídas apenas até a concentração de 4 at% Fe. Para estas amostras, a resistividade revela desvios da regra de Matthiessen, mas é coerente com um modelo de condução por duas correntes com mistura de spins, apropriado para um ferromagneto forte. Assim, as medidas nas ligas diluídas reforçam a idéia de que a condução eletrônica num metal de transição ferromagnético se dá na banda-s, por duas correntes distintas e separadas de acordo com a direção do spin dos seus elétrons com relação à magnetização espontânea, mas com processos de mistura de spin não-resistivos, que permitem a troca de momentum entre as duas sub-bandas.

Foi possível realizar a separação das contribuições resistivas  $\rho(\uparrow)$ ,  $\rho(\downarrow)$  e  $\rho(\uparrow\downarrow)$  e isto mostrou que o espalhamento elétron-fônon (seja s-s ou s-d) não responde, sozinho, pela resistividade elétrica no cobalto, sugerindo assim que termos de origem magnética desempenhem um papel fundamental na descrição da condutividade deste metal.

Nas amostras com maior concentração de ferro, a fase fcc influencia de forma decisiva a resistividade elétrica, tornando-a uma função complicada da temperatura e da concentração. Em 7 at% Fe verificou-se uma queda brusca no valor da resistividade,

o que é atribuído à homogeneização da fase estrutural. Nas amostras cúbicas (7, 8, 9 e 10 at% Fe) observou-se importantes mudanças na resistividade ideal, relativamente à do metal puro. Isto não surpreende, já que nestas ligas ocorrem alterações na estrutura de bandas, volume atômico e na dinâmica de rede, propriedades que são diretamente ligadas à condutividade.

Em 10 at% Fe, o comportamento da resistividade ideal mostrou-se particularmente diferenciado dos demais, o que pode indicar a existência de pequena quantidade de outra fase estrutural (ferrite bcc) misturada na amostra.

De toda forma, concluiu-se que a suposição inicial de que a efetividade do espalhamento s-d se constituiria no principal mecanismo relacionado à condutividade nestas ligas não responde adequadamente a todas as observações feitas.

Várias sugestões para novos estudos podem ser feitas a partir deste trabalho. Por exemplo, no limite de baixa concentração seria interessante o exame de outras séries de ligas de cobalto para chegar-se a valores quantitativos melhores para as contribuições resistivas, cuidando-se especialmente do pouco investigado intervalo de temperaturas intermediárias ( $100^{\circ}\text{K} < T < 300^{\circ}\text{K}$ ), onde inclusive as teorias não fornecem boa descrição da dependência com a temperatura da resistividade.

## APÊNDICE I

## MESA DO CRIOSTATO

As figuras seguintes detalham os aspectos principais da mesa para medida de resistividade usada neste trabalho.

A mesa, em resumo, é uma peça feita em cobre sobre a qual são colocadas as amostras a serem medidas, os termômetros e uma resistência aquecedora, que é acionada automaticamente pelo controlador de temperatura descrito no Apêndice II. Nesta mesa pode-se colocar até dois corpos de prova.

Na primeira figura tem-se uma visão frontal da peça, destacando-se a colocação das amostras e dos contatos de corrente e de potencial. As amostras são isoladas eletricamente da mesa, assim como todos os sensores. Porém, deve ser assegurado um ótimo contato térmico. Os isolamentos são feitos com o verniz da Oxford Instruments (England), especial para baixas temperaturas.

Na Figura AI.2 procura-se ressaltar a disposição do aquecedor. Este é confeccionado com fio de NiCu 0.12 mm, que possui  $100\Omega/\text{m}$  e resistividade praticamente insensível à variação de temperatura. O enrolamento é compensado para não induzir campos magnéticos. Observa-se também a colocação dos termômetros, sendo que os principais (Pt e Ge) são embutidos na peça de cobre, logo abaixo das amostras (a separação é menor que 1 mm).

Todos os contatos elétricos nas amostras são de pressão: não há soldas. Na Figura AI.3 mostra-se esquematicamente como são feitos estes contatos, tanto para corrente como para potencial. As ponteiros para a medida de tensão são ponteagudas



porque é necessário precisão na determinação do caminho elétrico. É também necessário muito cuidado para evitar-se resistência de contato, principalmente nas ponteiros de tensão.

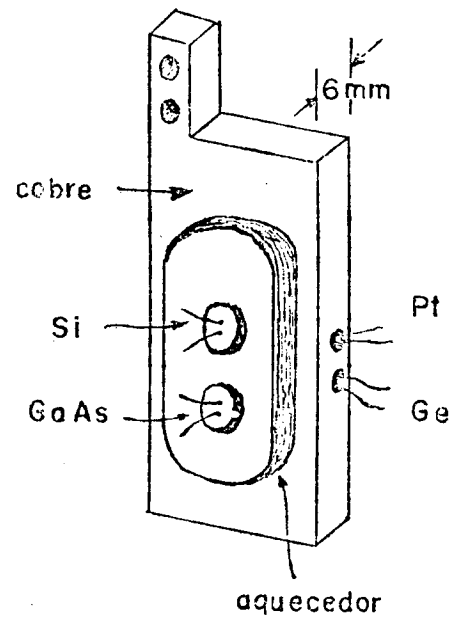
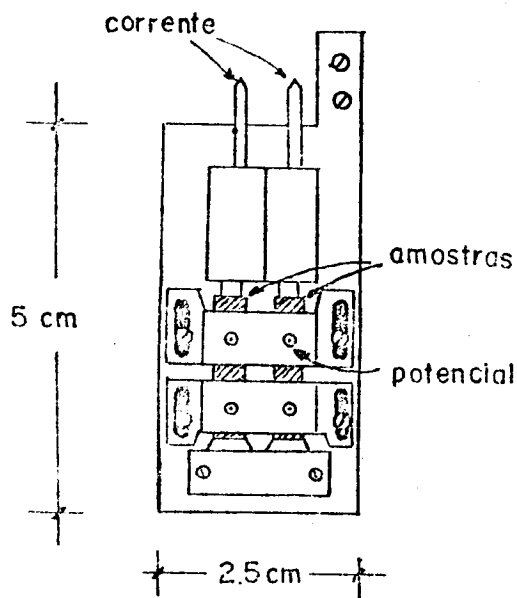


Fig. AI.1 - Vista frontal da mesa

Fig. AI.2 - Vista de trás

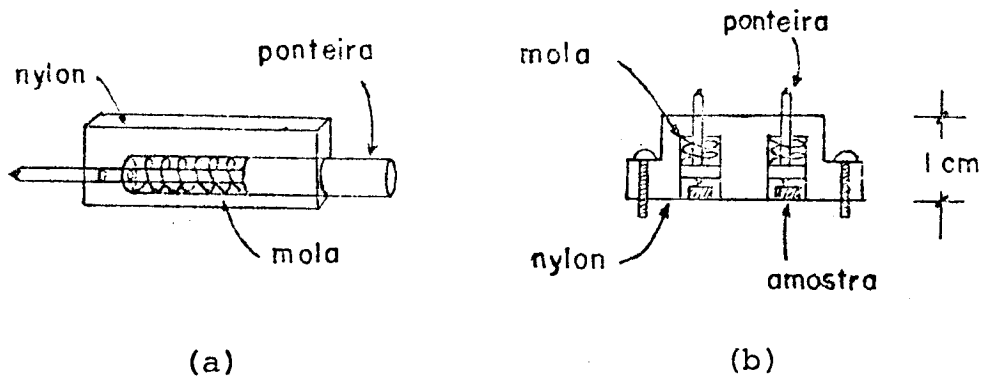


Fig. AI.3 - Contatos de pressão: (a) de corrente; (b) de potencial

## APÊNDICE II

## CONTROLADOR DE TEMPERATURA

Os esquemas apresentados a seguir detalham o controlador de temperatura usado para aquecimento e estabilização da temperatura da mesa do criostato.

O controlador utiliza o método de relaxação térmica, isto é, o calor é continuamente fornecido de modo a equilibrar as perdas. O sinal de referência é dado por sensores térmicos (diodos): GaAs ou Si. Em geral, de 4°K até 40°K utiliza-se apenas o diodo de silício, porque sua sensibilidade é maior nesta faixa de temperatura. A corrente máxima de saída é de 400 mA, o que significa 8W dissipados numa resistência aquecedora ideal de 50Ω.

No esquema, as resistências marcadas com asterisco devem ser de baixo coeficiente de variação com a temperatura. A resistência R3 deve ser de 250 K se o sensor usado for GaAs e 200 K para Si. V1 é um helipot de alta linearidade, com 10 voltas. B1 e B2 são baterias de mercúrio. D1 é o diodo sensor (usa-se GaAs TG-100 ou Si DT-500, ambos fabricados pela Lake Shore Cryotronics).

Todos os IC são amplificadores operacionais CA3741. O estágio de IC1 funciona como uma fonte de corrente, alimentando o diodo sensor com 10µA constantes. IC2 é um amplificador de diferença e IC3 é um retificador de alta linearidade.

O segundo esquema mostra o estágio de potência.

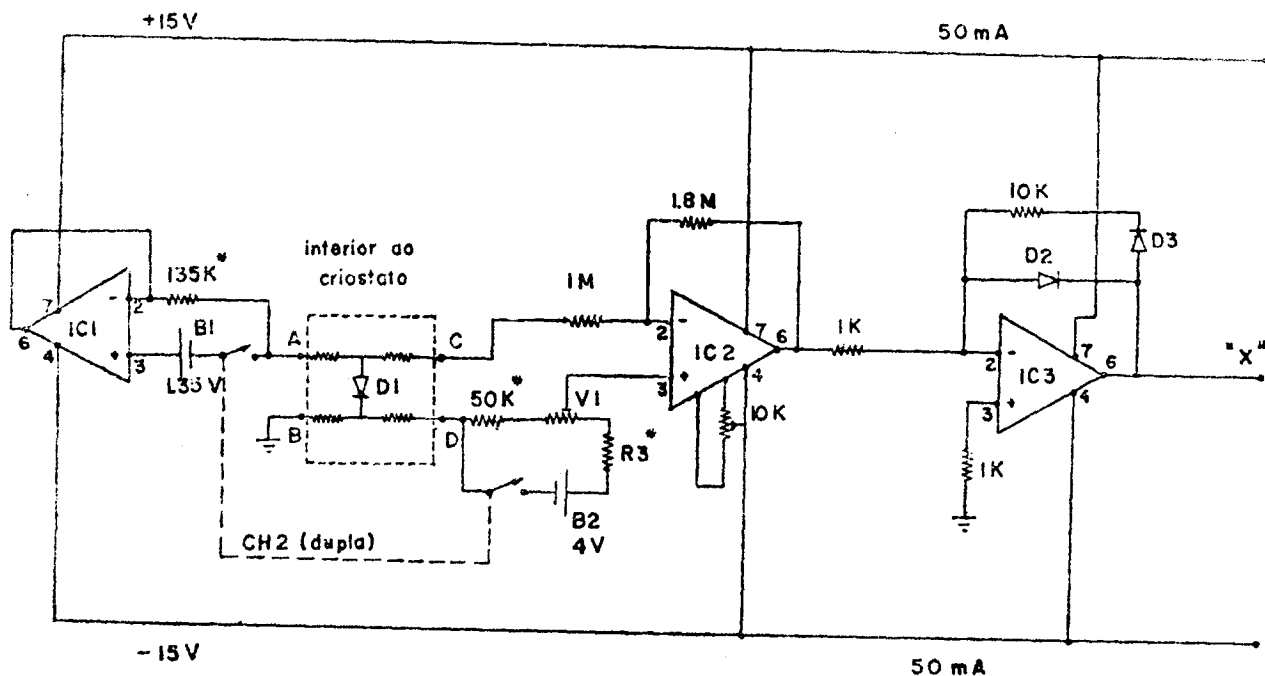


Fig. AII.1 - Esquema do controlador de temperatura

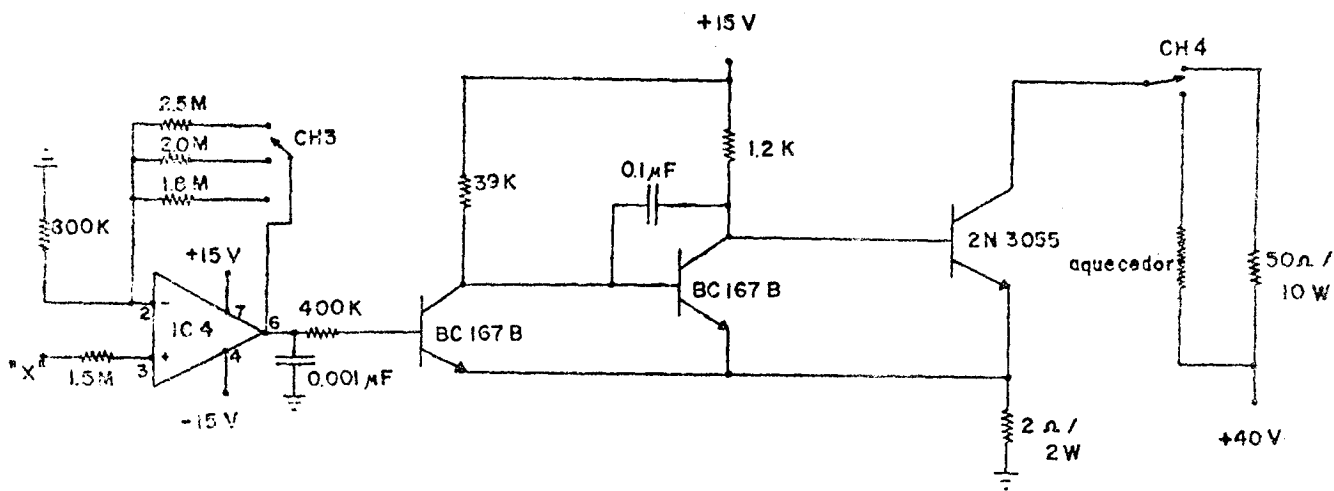


Fig. AII.2 - Estágio de potência

## APÊNDICE III

## CALIBRAÇÃO DO TERMÔMETRO DE PLATINA

Usa-se termômetros de resistência de platina para per fazer a escala internacional de temperatura entre  $-182.97^{\circ}\text{C}$  e  $630^{\circ}\text{C}$ , tal a precisão e reprodutibilidade que se obtém com estes sensores. Contudo, a calibração feita para o termômetro utiliza do neste trabalho não é exigente a ponto de satisfazer os crité rios da escala internacional.

A resistência elétrica da platina obedece a seguinte equação [61]:

$$R(T) = R_0 \{1 + AT + BT^2 + C(T-100)T^3\}$$

onde  $R$  é dado em ohms, a temperatura  $T$  é dada em graus centígrados,  $R_0$  é a resistência em  $0^{\circ}\text{C}$  e  $A$ ,  $B$ ,  $C$  são constantes. Esta função somente pode ser utilizada para  $T > -200^{\circ}\text{C}$ .

Vários pontos de calibração foram tomados com o sensor de germânio em temperaturas inferiores a  $-173^{\circ}\text{C}$  e com um termômetro padrão de coluna de Hg em  $0^{\circ}\text{C}$  e temperatura ambiente. Padrões secundários fornecidos por termopares de cromel-alumel e ferro-constantan serviram para conferência da calibração em temperaturas acima de  $-100^{\circ}\text{C}$ .

Obteve-se, resolvendo-se equações simultâneas para os seguintes valores:

$$R = 502.7 \Omega$$

$$A = 3.944 \cdot 10^{-3}$$

$$B = -1.2037 \cdot 10^{-6}$$

$$C = 3.8268 \cdot 10^{-12}$$

A curva R(T) estabelecida permite leituras de temperatura em precisão igual ou melhor que 0.1°C.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bibliografia básica dos capítulos 1 e 2: (as referências seguintes são textos gerais e contêm vários aspectos da matéria).

- T1. BLATT, F.J. Physics of Electronic Conduction in Solids (McGraw-Hill, 1968)
- T2. ZIMAN, J.M. Electrons and Phonons (Oxford, 1960)
- T3. HAUG, A. Theoretical Solid State Physics - vol. 2 (Pergamon Press, 1972)
- T4. MEADEN, G.T. Electrical Resistance of Metals (Heiwood Books, 1965)
- T5. KRIVOGLAZ, M.A. and SMIRNOV, A.A. The Theory of Order-Disorder in Alloys (American Elsevier, 1964)
- T6. TAYLOR, P.L. A Quantum Approach to the Solid State (Prentice-Hall, 1970)
- T7. ZIMAN, J.M. Principles of the Theory of Solids (Cambridge, 1972)
- T8. JONES, H. Encyclopedia of Physics, vol. XIX, Electrical Conductivity I (1956)
- T9. MOTT, N.F. and JONES, H. The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Dover, 1958)
- T10. WILSON, A.H. The Theory of Metals, ed. 2 (Cambridge, 1965)

## Outras referências

1. FRIEDEL, J. Can. J. Phys. 34, pg. 1190 (1956)
2. Uma recente revisão de CPA é dada por EHRENREICH, H. and SCHWARTZ, L.M. Solid State Physics (ed. por F.Seitz) v. 31,

- pg. 150 (1976)
3. VELICKY, B. Phys. Rev. V184 N3, pg. 614 (1969)
  4. MOTT, N.F. Adv. Phys. V13 N51 (1964)
  5. WILSON, A.H. Proc. R. Soc. (Lond) A167, pg. 580 (1938)
  6. DE GENNES, P.G. et FRIEDEL, J. J. Phys. Chem, Solids V4,  
pg. 71 (1958)
  7. WEISS, R.J. and MAROTTA, A.S. J. Phys. Chem, Solids V9,  
pg. 302 (1959)
  8. KASUYA, T. Progr. Theoret. Phys. V22 N3, pg. 227 (1959)
  9. MANNARI, I. Progr. Theoret. Phys. V22 N3, pg. 335 (1959)
  10. GOODINGS, D.A. Phys. Rev. V132 N2, pg. 542 (1963)
  11. KEFFER, F. Encyclopedia of Physics vol. XVIII/2 (1966)
  12. COLES, B.R. Adv. Phys. V7 N25, pg. 40 (1958)
  13. SCHWERER, F.C. and CUDDY, L.J. Phys. Rev. B V2 N6, pg. 1575  
(1970)
  14. BABER, W.G. Proc. R. Soc. (Lond) A158 pg. 383 (1937)
  15. DUGDALE, J.S. and BASINSKY, Z.S. Phys. Rev. V157 N3, pg. 552  
(1967)
  16. BASS, J. Adv. Phys. V21 N91 (1972)
  17. SONDHEIMER, E.H., WILSON, B.A. and WILSON, A.H. Proc. R. Soc.  
(Lond) A190, pg. 435 (1947)
  18. KOHLER, M. Z. Phys. 126, pg. 495 (1949)
  19. CAMPBELL, I.A., FERT, A. and POMEROY, A.R. Phil. Mag. V15 N137,  
pg. 977 (1967)
  20. FERT, A. J. Phys. F.: Metal Phys. V1 N5, L42 (1971)
  21. FERT, A. and CAMPBELL, I.A. J. Phys. F.: Metal Phys. V6 N5,  
pg. 849 (1976)
  22. SCHWERER, F.C. and CONROY, J.W. J. Phys. F.: Metal Phys. V1,

- pg. 877 (1971)
23. JAOUL, O. and CAMPBELL, I.A. J. Phys. F.: Metal Phys. V5, L69 (1975)
  24. LOEGEL, B. et GAUTIER, F. J. Phys. Chem. Solids V32, pg. 2723 (1971)
  25. CADEVILLE, M.C. and ROUSSEL, J. J. Phys. F.: Metal Phys. V1, pg. 686 (1971)
  26. FERT, A. J. Phys. C (Solid St. Phys.) V2, pg. 1784 (1969)
  27. BOURQUARD, A., DANIEL, E. and FERT, A. Phys. Set. V26A N6, pg. 260 (1968)
  28. AVELINE, I.M.S. Dissertação de Mestrado (UFRGS, 1974)
  29. MILLS, D.L., FERT, A. and CAMPBELL, I.A. Phys. Rev. B V4 N1, pg. 196 (1971)
  30. FERT, A. and CAMPBELL, I.A. Phys. Rev. Set. V21 N6, pg. 1190 (1968)
  31. GOMES, A.A. J. Phys. Chem. Solids V27, pg. 451 (1966)
  32. PRICE, D.C. and WILLIAMS, G. J. Phys. F V3 N4, pg. 810 (1973)
  33. LEONARD, P., CADEVILLE, M.C., DURAND, J. et GAUTIER, F. J. Phys. Chem. Solids V30, pg. 2169 (1969)
  34. FARREL, T. and GREIG, D. J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) V1 ser2, pg. 1359 (1968)
  35. DURAND, J. et GAUTIER, F. J. Phys. Chem. Solids V31, pg. 2773 (1970)
  36. HANSEN, M. Constitution of Binary Alloys (McGraw-Hill, 1958)
  37. KELLY, A. and GROVES, G.W. Crystallography and Crystal Defects (Lougman, 1970)
  38. MIRKIN, L.I. Handbook of X-Ray Analysis of Pollicristaline Material (Consultants Bureau, 1964)



39. MAHAJAN, S. GREEN, M. L. and BRASEN, D. *Met. Trans.* V8A N2, pg. 283 (1977)
40. HOUSKA, C. R., AVERBACH, B. L. and COHEN, M. *Acta. Met.* V8, pg. 81 (1960)
41. BIBRING, H., SEBILLEAU, F. and BÜCKLE, C. J. *Inst. Met.* V87, pg. 71 (1958-59)
42. CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley, 1967)
43. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY (The Kynoch Press, 1969)
44. BOZORTH, R. M. *Ferromagnetism* (D. Van Nostrand, 1951)
45. WHITE, G. K. and WOODS, S. B. *Phyl. Trans. R. Soc. (Lond)* V251A, pg. 273 (1959)
46. LAUBITZ, M. J. and MATSUMURA, T. *Can. J. Phys.* V51 N12, pg. 1247 (1973)
47. SEMENENKO, E. E., SUDOVTSOV, A. I. and VOLKENSHTEIN, N. V. *Soviet Phys.* V18 N4, pg. 957 (1964)
48. BEITEL, F. P. and PUGH, E. M. *Phys. Rev.* V112 N5, pg. 1516 (1958)
49. SEEHRA, M. S. and SILINSKY, P. *Phys. Rev. B* V13 N12, pg. 5183 (1976)
50. HASEGAWA, H. and KANAMORI, J. *J. Phys. Soc. Japan* V33 N6, pg. 1607 (1972)
51. WONG, K. C., WOHLFARTH, E. P. and HUM, D. M. *Phys. Lett.* V29A N8, pg. 452 (1969)
52. WAKOH, S. and YAMASHITA, I. *J. Phys. Soc. Japan* V28 N5, pg. 1151 (1970)
53. MATTHEISS, L. F. *Phys. Rev.* V134 N4, pg. 970 (1963)
54. VASILEVA, R. P., CHEREMUSHKINA, A. V., YAZLIYEV, S., KADYROV, Y. A.

- Phys. Met. Metallogr. V38 N2, pg. 55 (1974)
55. VASILEVA,R.P. and KADIROV,Y.A. Phys. Met. Metallogr. V39 N3,  
pg. 66 (1975)
56. A formação de texturas é discutida, por exemplo, em ZWIKKER,C.  
Physical Properties of Solid State Materials (Pergamon  
Press, 1954)
57. JAOUL,O., CAMPBELL,I.A., FERT,A. J. of Magnetism and Magnetic  
Materials V5 N1, pg. 23 (1977)
58. SCHREINER,W.H. Comunicação privada
59. SHAPIRO,S.M. and MOSS,S.C. Phys. Rev. B V15 N5, pg. 2726  
(1977)
60. WAZZAN,A.R., BRISTOTI,A., ROBINSON,L.B., AHMEDIEH,A. J. Appl.  
Phys. V44 N5, pg. 2018 (1973)
61. WHITE,G.K. Experimental Techniques in Low-Temperature Physics,  
ed. 2 (Oxford, 1968)